

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**ALEXANDRE WERNER ARINS**

**Filmes finos de ligas binárias Mn-Ga crescidos pela técnica de epitaxia  
por feixe molecular sobre GaAs (111)B**

**Curitiba  
2013**

**ALEXANDRE WERNER ARINS**

**Filmes finos de ligas binárias Mn-Ga crescidos pela técnica de epitaxia por feixe molecular sobre GaAs (111)B**

**Tese apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Doutor. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.**

**Orientador: Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr.**

**Curitiba  
2013**

A711 Arins, Alexandre Werner  
Filmes finos de ligas binárias Mn-Ga crescidos pela técnica de epitaxia por feixe molecular sobre GaAs (111)B / Alexandre Werner Arins. – Curitiba, 2013.  
117 f. : il.; graf., tab.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE.

Orientador: Dante Homero Mosca Jr.

1. Filmes finos. 2. Epitaxia por feixe molecular. 3. Magnetismo. I. Mosca Junior, Dante Homero. II. Universidade Federal do Paraná. III. Título.

CDD 530.4175

**Dedico este trabalho à minha esposa *Alexandrina*  
e aos meus filhos *Arthur, Pedro e Davi*.**

## **AGRADECIMENTOS**

- ❑ Ao meu orientador Prof. Dante pela dedicação e grande apoio a esta pesquisa.
- ❑ À minha família pelo incentivo em todas as horas.
- ❑ Aos amigos do LANSEN, Hugo, Juliana e Varalda pelas boas discussões que muito contribuíram com este trabalho.
- ❑ Ao Prof. Wido pelas medidas de XPS.
- ❑ Ao Jorge pelo fornecimento de Nitrogênio para meus experimentos.
- ❑ À Universidade Federal do Paraná e ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais.
- ❑ Ao Prof. Irineu pela disponibilidade em me auxiliar em parte das medidas de XRD.
- ❑ Ao Prof. Adilson J. A. de Oliveira da UFSCar pelas análises magnéticas com o SQUID.
- ❑ Prof. Paulo Fichtner da UFRGS pelas análises com HRTEM.
- ❑ Ao Fabiano Yokaichiya pelo auxílio durante minha passagem pelo LNLS.
- ❑ Aos colegas de trabalho da SOCIESC, Lílian, Dani, Rebello, Tamára que me ajudaram de forma direta ou indireta.
- ❑ Ao apoio do CNPq, Fund. Araucária e LNLS.
- ❑ Aos Professores Rodrigo Perito Cardoso e Guinther Kellermann pela participação na banca de pré-defesa.

## ***Resumo***

Neste trabalho é investigado o crescimento de filmes de ligas binárias Mn-Ga sobre substratos comerciais de GaAs(111)B usando a técnica de epitaxia por feixe molecular. São investigadas as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de amostras fabricadas sob várias condições de crescimento. Uma parte das análises dos processos de preparação, crescimento e tratamento térmico das amostras foi realizada *in situ* com as técnicas de difração de elétrons de alta energia refletidos e espectroscopia de fotoelétrons. Complementarmente, foram usadas análises *ex situ* usando microscopia de força atômica, difração de raios-x e microscopia eletrônica de transmissão. Todos os filmes foram crescidos sobre superfícies GaAs(111)B ricas em arsênio com uma reconstrução conhecida como  $(1 \times 1)_{HT}$  que é estabilizada mediante a dessorção térmica controlada da camada de óxidos nativos que ocorre próximo à 580 °C. Nos filmes de  $Mn_xGa_{1-x}$  estudados foram variadas a composição ( $0,37 \leq x \leq 0,60$ ), a espessura das camadas (5-100 nm) e a temperatura dos substratos (25-250 °C). Os filmes de  $Mn_xGa_{1-x}$  com 5 nm de espessura com x entre 0,53 e 0,60, adotam uma estrutura cristalina com célula unitária tetragonal do tipo zinco-blenda (TZB) com parâmetros  $a = 5,50 \text{ \AA}$  e  $c = 6,10 \text{ \AA}$ . Os resultados obtidos mostram uma relação epitaxial MnGa (111) // GaAs (111) ao longo da direção de crescimento com uma rotação de 11° ao redor da direção [111] das direções cristalográficas equivalentes no plano (111). A temperatura ambiente, os filmes são ferromagnéticos e a magnetização de saturação observada no plano desses filmes é  $650 \text{ emu/cm}^3$ , correspondendo a  $3,2 \mu_B$  por átomo de Mn. Nos filmes finos MnGa-TZB, a magnetização no plano é fracamente anisotrópica relativa as projeções sob os eixos cristalográficos **a** e **c**, provavelmente devido a existência de domínios epitaxiais equivalentes girados de 120° entre si. A direção normal dos filmes é de difícil magnetização com uma constante de anisotropia magnética efetiva  $K \sim 1,3 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ . Os campos coercivos observados são inferiores a 250 Oe. Para espessuras superiores a 20 nm observou-se à formação de filmes policristalinos, independentemente dos processos de crescimento e recozimentos utilizados. Nos filmes de  $Mn_xGa_{1-x}$  com x entre 0,37 e 0,60 e espessura de 100 nm observou-se à temperatura ambiente uma significativa redução na magnitude da magnetização de saturação para  $475 \text{ emu/cm}^3$  e drástico aumento nos campos coercitivos que passam a ter valores entre 6,5 a 9,0 kOe. Todos os filmes da liga Mn-Ga diretamente integrados a substratos comerciais de GaAs possuem um alto potencial para aplicações nanotecnológicas nas áreas de dispositivos e mídia magnéticos e na optoeletrônica acoplada a dispositivos spintrônicos.

## *Abstract*

In this work is investigate the growth of Mn-Ga binary alloys films on commercial GaAs (111)B substrates using molecular beam epitaxy technique. Structural, electronic and magnetic properties were investigated for several samples prepared under different growth conditions. The analyzes of the preparation, growth and thermal treatment processes were in part performed *in situ* using reflection high energy electron diffraction and x-ray photoelectron spectroscopy techniques. Complementary, samples were also analyzed *ex situ* by using atomic force microscopy, x-ray diffraction and transmission electron microscopy techniques. All the films were grown on As-rich GaAs(111)B surfaces with so-called  $(1 \times 1)_{\text{HT}}$  reconstruction, which is stabilized by controlled thermal desorption of the oxide layer at approximately 580 °C. The films of  $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$  with thickness of 5 nm have a crystalline structure with an unitary cell adopting a tetragonal zinc-blend (TZB) with parameters  $a = 5.50 \text{ \AA}$  e  $c = 6.10 \text{ \AA}$ . The obtained results reveal an epitaxial relationship  $\text{MnGa (111)} // \text{GaAs (111)}$  along the growth direction with a rotation of  $11^\circ$  around  $[111]$  direction of the equivalent crystallographic direction in the (111) plane. At room temperature, the films are ferromagnetic with in-plane saturation magnetization  $650 \text{ emu/cm}^3$  which corresponds to  $3.2 \mu_B$  per Mn atom. In the films with TZB structure the in plane magnetization is weakly anisotropic relative to the projections along the **a** and **c** crystallographic axis, probably due to the existence of equivalent epitaxial domains which are angularly spaced by  $120^\circ$  one relative to the other. Hard magnetization is found along the normal direction with an effective magnetic anisotropy constant of  $K \sim 1.3 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ . The coercive fields observed are smaller than 250 Oe. For films thicker than 20 nm are found polycrystalline films, independently of the growth and annealing procedures. For 100-nm-thick films of  $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$  with  $x$  between 0.37 and 0.60 it was observed at room temperature a significant reduction in the magnitude of the saturation magnetization to  $475 \text{ emu/cm}^3$  and drastic increase in the coercive fields which are ranged between 6.5 and 9.0 kOe. All films of the binary Mn-Ga alloys are grown directly integrated on the commercial GaAs wafers which have high potential for nanotechnological applications in the field of devices and magnetic media as well as spintronic optoelectronics devices.

## *SUMÁRIO*

<i>Resumo</i>	<b>I</b>
<i>Abstract</i>	<b>II</b>
<i>Lista de Figuras</i>	<b>V</b>

<b><i>CAPÍTULO 1: Introdução</i></b>	<b>1</b>
1.1 Apresentação.....	1
1.2 Motivação do trabalho.....	5
1.3 Diagrama de fase do sistema Mn-Ga.....	8
1.4 Estrutura cristalina e propriedades magnéticas de ligas Mn-Ga.....	10
1.5 Estado-da-arte de filmes finos de ligas de Mn-Ga ricas em Mn.....	13
 <b><i>CAPÍTULO 2: Técnicas de crescimento e caracterização</i></b>	 <b>21</b>
2.1 Epitaxia por feixe molecular (MBE).....	21
2.2 Difração de elétrons de alta energia refletidos (RHEED).....	26
2.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).....	32
2.4 Difração de raios-X (XRD).....	35
2.4.1 Difração de Raios-X por Luz Síncrotron.....	36
2.5 Microscopia de Força Atômica (AFM).....	39
2.6 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	40
2.7 Magnetometria de amostra vibrante (VSM).....	41
 <b><i>CAPÍTULO 3: Substrato semicondutor do tipo III-V</i></b>	 <b>43</b>
3.1 Semicondutores III-V.....	43
3.2 Reconstruções da superfície do GaAs(111)B.....	47
3.3 Preparação do substrato.....	52
3.3.1 Análise das imagens do padrão de RHEED.....	54



<b><i>CAPÍTULO 4: MBE</i></b>	<b>60</b>
4.1 Sistemas MBE.....	60
4.2 Ultra alto vácuo (UHV) .....	62
4.3 Calibração das células de efusão.....	64
 <b><i>CAPÍTULO 5: Resultados experimentais e discussão</i></b>	 <b>69</b>
5.1 Processo de crescimento de ligas Mn-Ga sobre substratos de GaAs(111)B.....	69
5.2 Caracterização dos filmes de MnGa/GaAs(111)B.....	73
5.2.1 Análise estrutural.....	73
5.2.2 Morfologia Superficial.....	86
5.2.3 Análise composicional.....	89
5.2.4 Análise Magnética.....	99
 <b><i>CAPÍTULO 6: Conclusões</i></b>	 <b>110</b>
 <b><i>Anexo A - Trabalhos Realizados</i></b>	 <b>116</b>
<b><i>Anexo B - Trabalhos Futuros</i></b>	<b>117</b>

## *Lista de Figuras*

1.1: Ilustração de relação epitaxial do MnAs sobre (a) GaAs (001) e (b) GaAs (111)B.....	7
1.2: Diagrama de fase binário Mn-Ga.....	8
1.3: Diagrama de fase ternário do sistema Mn-Ga-As.....	9
1.4: (a) Célula unitária cúbica (linha a tracejada) das ligas Heusler $L2_1$ . A célula unitária tetragonal da estrutura $DO_{22}$ é indicada pelo linha vermelha. (b) Célula unitária tetragonal da $Mn_3Ga$ .....	10
1.5: Estrutura tetragonal $Mn_{3-x}Ga$ tipo $DO_{22}$ . (a) $Mn_3Ga$ e (b) $Mn_2Ga$ .....	11
1.6: Estrutura tetragonal do $\delta$ -MnGa. (a) fct e (b) bct.....	12
1.7: Estrutura Cristalina e relação epitaxial dos materiais. Acima: MnGa, célula unitária tetragonal com o ordenação tetragonal de corpo centrado (bct). Abaixo: GaAs, célula unitária tipo zinco-blenda.....	13
2.1: Diagrama simplificado de uma câmara crescimento por epitaxia de feixe molecular.....	22
2.2: Ilustração dos principais processos que ocorrem na superfície do substrato durante o crescimento por MBE.....	24
2.3: Representação dos modos básicos de crescimento epitaxial de filmes finos: (a) Frank-van der Merwe ou camada-a-camada, (b) <i>step flow</i> ou <i>lance-de-escada</i> , (c) Stranski-Krastanov ou camadas-e-ilhas, (d) Volmer-Weber ou crescimento em ilhas e (e) Colunar. O número de monocamadas dos recobrimentos é representado por $\Theta$ .....	26
2.4: Esquema da geometria do RHEED usada para obtenção do padrão de difração com um feixe de elétrons de incidência rasante sobre a superfície plana de uma amostra.....	27
2.5: Desenho ilustrando a construção de Ewald e a imagem projetada no visor fluorescente da câmara MBE.....	28
2.6: Esquema ilustrativo dos principais padrões de RHEED obtidos em função da topografia e estrutura da superfície de um material.....	29
2.7: Construção no espaço recíproco da Esfera de Ewald para a difração RHEED numa superfície cristalina: (a) visão lateral e (b) visão superior.....	30
2.8: (a) Padrão de difração RHEED da superfície limpa do GaAs(111)B, com o feixe incidindo ao longo da direção $[2\bar{1}\bar{1}]$ ( $E = 10$ keV, ângulo de incidência $\sim 3^\circ$ ). (b) Perfil de intensidade obtido ao longo da linha horizontal mostrada em (a).....	31
2.9: Ilustração do processo de difração de raios-X num arranjo de átomos.....	36
2.10: Esquema simplificado do Laboratório de Luz Síncrotron composto por um acelerador linear de elétrons (1), o Booster (2), o anel de armazenamento (3), os eletroímãs (4), e tangenciando o anel estão dispostas as linhas de pesquisa.....	37
2.11: Difratômetro Huber 4+2 círculos da linha XPD do LNLS com a parte superior do arco aberta. Aqui são mostrados, em vermelho, os quatro graus de liberdade ( $\theta$ , $\chi$ , $\Phi$ e $2\theta$ ).....	38
2.12: Difratômetro Huber com câmara de aquecimento acoplada.....	38

2.13: (a) Desenho esquemático do princípio de funcionamento do microscópio de força atômica no modo contato. (b) Curva esquemática mostrando a dependência da força de interação sonda-amostra em função da separação entre elas.....	39
3.1: Estrutura da célula unitária de um semicondutor do tipo III-V.....	43
3.2: Relação entre a energia da banda proibida ( <i>band gap</i> ) e o parâmetro de rede de semicondutores do tipo III-V medidos à temperatura ambiente.....	44
3.3: (a) Superfície (001) e (b) Superfície (111) de um semicondutor do tipo III-V.....	45
3.4: Ilustração da relação entre os planos cristalográficos (111)A, (111)B e (100) de um cristal de GaAs. Os círculos abertos e fechados representam, respectivamente, os átomos de Ga e As.....	46
3.5: (a) Estrutura atômica da superfície (111)B do GaAs sem reconstrução e (b) reconstrução 2x2 conforme modelo de trímeros de As. Os círculos abertos maiores representam os átomos de As adsorvidos na superfície, os círculos abertos menores representam a primeira camada de átomos de As e os círculos fechados representam a segunda camada de átomos de Ga.....	48
3.6: Ilustração mostrando a relação entre padrões de RHEED característicos da reconstrução $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ e o plano correspondente da rede recíproca.....	49
3.7: Ilustração da estrutura da reconstrução $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ da superfície do GaAs(111)B, conforme o modelo de anéis hexagonais. Os círculos abertos maiores representam os átomos da primeira camada de átomos de As, os círculos fechados representam a segunda camada de átomos de Ga e os círculos abertos menores representam a terceira camada de átomos de As.	50
3.8: Mapas estáticos das reconstruções da superfície do GaAs (111)B.....	51
3.9: Padrões de RHEED exibindo diferentes reconstruções da superfície GaAs (111)B.....	52
3.10: Evolução do padrão de RHEED de uma superfície do GaAs(111)B durante o processo de remoção de óxidos nativos: (a) $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (b) $T = 580\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (c) $T = 580\text{ }^{\circ}\text{C}$ após 10 min de recozimento; (d) $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Feixe de elétrons incide ao longo do azimute $[0\bar{1}1]$ .....	55
3.11: Padrões de RHEED da uma superfície GaAs(111)B estabilizada após a dessorção da camada de óxidos à $580\text{ }^{\circ}\text{C}$ , revelando uma reconstrução $(1 \times 1)_{\text{HT}}$ .....	56
3.12: Padrões de RHEED da superfície GaAs(111)B estabilizada após a dessorção da camada de óxidos à $580\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com feixe de elétrons incidindo ao longo do azimute $[\bar{3}2\bar{1}]$ .....	57
4.1: Foto do sistema multicâmaras UHV instalado no LSI na UFPR.....	62
4.2: Variação da pressão equivalente de fluxo das espécies depositantes em função da temperatura das células de efusão tipo Knudsen parcialmente carregadas com de Ga e Mn.....	65
4.3: Gráfico da calibração das células de efusão mostrando a relação entre as temperaturas de aquecimento da célula e os percentuais de Mn na liga MnGa determinados por análises de XPS.....	66

5.1: Padrões de RHEED dos filmes crescidos com os substratos mantidos a temperatura de (a) $T_s = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ e (b) $T_s = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Os filmes foram obtidos por codepósito de Mn e Ga durante 24 min e posterior recozimento a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos.....	70
5.2: Padrões de RHEED do filme crescido durante 240 minutos obtidos após recozimento durante (a) 30 minutos e (b) 50 minutos a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	71
5.3: Gráfico mostrando a relação entre as temperaturas de aquecimento da célula de efusão de Mn e os percentuais de Mn na liga MnGa determinados por análises de XPS.....	72
5.4: Padrões de RHEED obtidos ao longo das direções $[0\bar{1}1]$ , $[2\bar{1}\bar{1}]$ e $[3\bar{2}\bar{1}]$ do substrato GaAs(111)B após a remoção da camada de óxido a $580\text{ }^{\circ}\text{C}$ são respectivamente mostrados em (a), (b), e (c). Padrões de RHEED ao longo dos mesmos azimutes do GaAs após o crescimento de epitaxial de MnGa são mostrados em (d), (e), e (f).....	74
5.5: Imagens HRTEM em seção transversal ( <i>cross-section</i> ) do filme MnGa sobre GaAs(111)B: (a) região da interface MnGa/GaAs, (b) região com um poço raso (pit) formado na superfície do GaAs recoberto pelo depósito de MnGa e (c) região desordenada na interface MnGa/GaAs.....	76
5.6: Difratoograma de raios X do codepósito de MnGa sobre substrato de GaAs(111)B crescido durante 24 minutos e posterior recozimento a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos.....	77
5.7: Difratoograma de raios X do codepósito de MnGa sobre substrato de GaAs(111)B crescido durante 24 minutos e posterior recozimento a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos, referente ao intervalo angular $2\theta$ entre $25^{\circ}$ e $30^{\circ}$ .....	78
5.8: Difratoograma de raios X do codepósito de MnGa sobre substrato de GaAs(111)B crescido durante 24 minutos e posterior recozimento a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos, referente ao intervalo angular $2\theta$ entre $88,5^{\circ}$ e $91,5^{\circ}$ .....	79
5.9: Difratoograma de raios X do codepósito de MnGa sobre substrato de GaAs(111)B crescido durante 24 minutos e posterior recozimento a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos.....	81
5.10: Difratoograma de raios X da amostra com codepósito de MnGa sobre substrato de GaAs(111)B crescido durante 24 minutos e posterior recozimento a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos. Verificação em $\Phi$ obtida girando a amostra $70,5^{\circ}$ em relação de um eixo $[111]$ do substrato GaAs. ....	82
5.11: (a) Vista em perspectiva da célula de MnGa com estrutura $L1_0$ mostrando célula unitária bct derivada de duas células fct justapostas. (b) Estrutura da célula TZB, onde as linhas tracejadas no canto superior direito indicam uma sub célula bct com um átomo de Mn ocupando o centro da malha. As linhas vermelhas (traço-ponto) indicam o plano (111) da célula TZB.....	83
5.12: (a) Planos (111) do MnGa e do GaAs respectivamente terminados em Ga e As girados de $11^{\circ}$ um em relação ao outro. (b) Desenho esquemático do padrão moiré criado quando dois planos (111) de estruturas com pequenas diferenças entre as distâncias interatômicas são giradas $11^{\circ}$ um em relação ao outro.....	84
5.13: Evolução dos picos de difração (111) do MnGa e do GaAs em função do aumento da temperatura da câmara de análise.....	85

5.14: Mudança relativa de espaçamentos interplanares $\Delta d/d$ correspondentes a reflexão (111) do GaAs e do MnGa em função da temperatura.....	86
5.15 - (a) Imagem de microscopia de força atômica e (b) Padrão de RHEED correspondente a um depósito de 24 minutos.....	87
5.16: (a) Imagem de microscopia de força atômica e (b) Padrão de RHEED correspondente a um depósito de 96 minutos.....	87
5.17: Imagens de microscopia de força atômica correspondentes a depósitos de (a) 120 minutos e (b) 240 minutos.....	89
5.18: Espectro de XPS do nível de energia de caroço Ga 2p <sub>3/2</sub> gerado <i>in situ</i> a partir da superfície do substrato de GaAs(111)B após a dessorção da camada de óxidos nativos. São mostrados o perfil do <i>background</i> e os espectros antes e depois da subtração do <i>background</i> .....	90
5.19: Evolução dos espectros de XPS <i>in situ</i> para o nível de caroço As 2p durante o processo de crescimento de um filme de MnGa sobre o substrato de GaAs. A intensidade do sinal de fotoemissão As 2p decai exponencialmente.....	91
5.20: Espectros de XPS <i>in situ</i> para o nível de caroço Ga 2p <sub>3/2</sub> obtidos a partir da superfície do substrato de GaAs livre de óxidos interfaciais antes e após o recobrimento por uma liga de MnGa.....	92
5.21: Espectros de XPS <i>in situ</i> para o nível de energia de caroço Ga 2p correspondente ao depósito de MnGa por 30 minutos. É mostrada uma deconvolução do fotopico em duas componentes espectrais.....	94
5.22: Espectros de XPS para o nível de energia de caroço Ga 2p obtidos após dessorção térmica dos óxidos da superfície do substrato GaAs, durante etapas de crescimento da camada MnGa e pós-recozimento o recozimento da camada final à 400 °C durante 30 minutos. As linhas verticais tracejadas indicam a posição do Ga em diferentes estados de valência.....	95
5.23: Espectros de XPS <i>in situ</i> para o nível de energia de caroço Mn 2p correspondente ao depósito de MnGa por 30 minutos. São mostradas as duas componentes espectrais do fotopico e a curva de ajuste final.....	96
5.24: Espectros de XPS para o nível de energia de caroço Mn 2p obtidos imediatamente após dessorção térmica dos óxidos da superfície do substrato GaAs, durante etapas de crescimento da camada de MnGa e após o recozimento da camada final à 400 °C durante 30 minutos. As linhas verticais tracejadas indicam a posição do Mn em diferentes estados de valência.....	97
5.25: (a) Ciclos de histerese magnética medidos em diferentes temperaturas e (b) a magnetização de saturação como uma função da temperatura de uma epicamada de Mn <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> com 5 nm de espessura.....	100

5.26: Ciclos de histerese medidos a 300 K com o campo magnético aplicado ao longo de diferentes eixos cristalográficos relativos ao plano (111) de uma epicamada MnGa/GaAs. A inserção mostra os eixos cristalográficos e as orientações do campo magnético aplicados. Nesses experimentos, $H_1$ e $H_2$ encontram-se no plano do filme e $H_3$ ao longo da normal do filme.....	101
5.27: Influência da espessura na magnetização de saturação a 300 K para camadas de MnGa contendo 52,5% de Mn.....	104
5.28: Ciclos de histerese magnética de filmes ultrafinos de $Mn_xGa_{1-x}$ , medidos à temperatura ambiente.....	104
5.29: Curvas de histerese magnética dos filmes policristalinos de $Mn_xGa_{1-x}/GaAs(111)$ com 100 nm de espessura, medidas à temperatura ambiente com H aplicado no plano ao longo da direção $[0\bar{1}1]$ .....	106

## Capítulo 1

### *Introdução*

#### 1.1 Apresentação

O século XX ficou marcado por grandes avanços científicos e tecnológicos. Podemos destacar a evolução ocorrida nos sistemas de armazenamento e processamento de informações. Os computadores de primeira geração, como o ENIAC (Electronic Numeral Integrator and Calculator) que pesava 32 toneladas e media 30 metros, baseavam seu funcionamento no uso de válvulas [1.1]. O ENIAC foi criado por John P. Eckert e John W. Mauchly na Universidade da Pensilvânia e levou três anos para ser construído, entrando em operação em 1946.

As invenções do transistor (1947) e do circuito integrado (1958) foram responsáveis pela revolução da eletrônica na década de 60. A evolução destes componentes permitiu a integração de milhões de transistores em um único substrato de silício dando início à miniaturização de componentes. A busca por componentes cada vez menores e mais eficientes passou a ser amplamente explorada em várias áreas da ciência a partir da década de 90, dando origem a uma subárea chamada atualmente de nanotecnologia.

No final da década de 80 a descoberta da magnetorresistência gigante (GMR – acrônimo da locução inglesa *Giant Magnetoresistance*) em multicamadas nanoestruturadas de Fe/Cr em 1988 pela equipe de Albert Fert [1.2] na França e em 1989 pela equipe de Peter Grünberg [1.3] na Alemanha abriu caminho para uma nova eletrônica baseada no controle de correntes elétricas polarizadas em *spin* por campos magnéticos, hoje denominada *spintrônica* (*spintronics*) [1.4]. Os grupos de Fert e Grünberg obtiveram de forma independente resultados experimentais [1.2,1.3] que evidenciavam uma mudança enorme na resistência elétrica em função do campo magnético aplicado. Por tal descoberta, ambos foram contemplados com o Nobel de Física em 2007.

O impacto tecnológico da descoberta de Fert e Grünberg ficou evidente poucos anos depois. Já em 1997 a IBM lançava no mercado o primeiro disco rígido com cabeçote de leitura de dados baseada no efeito GMR. Tal tecnologia tornou-se padrão para discos rígidos, e o tamanho físico dos mesmos não parou de encolher desde então. Os cabeçotes de leitura com tecnologia GMR foram responsáveis pelo aumento da capacidade de armazenamento de 0,1 para 20 Gb/in<sup>2</sup> (1Gb/in<sup>2</sup> = 1,55 Mb/mm<sup>2</sup>). Ainda em 1997, a Honeywell anunciou uma memória de acesso aleatório magnetoresistiva (MRAM – acrônimo da locução inglesa *Magnetoresistive Random Access Memory*) não-volátil de alta performance utilizando nanoestruturas com GMR [1.4,1.5]. Atualmente, a Honeywell, Siemens e IBM utilizam MRAM não-voláteis ainda mais rápidas, com menor dissipação potência de operação e maior robustez a radiações, baseadas em nanoestruturas que utilizam correntes polarizadas em *spin* em regime de tunelamento quântico, originalmente descoberto por Jullière [1.4,1.6,1.7]. A IBM desenvolveu já no final de 2006 o primeiro *chip* demonstrativo de MRAM com 16 Mb baseado em magnetoresistência túnel (TMR - acrônimo da locução inglesa *Tunneling Magnetoresistance*) compatíveis com a tecnologia CMOS [1.8].

Atualmente, *joint ventures* lideradas pela IBM nos USA e pela Toshiba no Japão encontram-se empenhadas no desenvolvimento de novos tipos de MRAM e nano-osciladores, que combinam a TMR com a rápida (alguns nanossegundos) reversão da magnetização de camadas ferromagnéticas induzidas pelo fenômeno de torque de *spin* decorrentes do fluxo de correntes de tunelamento polarizadas em *spin* [1.9].

Em meio a esses constantes avanços tecnológicos, uma importante linha de pesquisa é o desenvolvimento de dispositivos baseados na integração da spintrônica com a tecnologia de semicondutores existente. Para tanto, é necessário desenvolver estruturas que combinem materiais ferromagnéticos com alta polarização de *spin* e semicondutores. Atualmente o maior desafio da spintrônica semicondutora envolve a necessidade de injeção, transporte, controle, manipulação e detecção de correntes polarizadas em *spin* em temperatura ambiente em nanoestruturas híbridas ferromagneto/semicondutor. Não há relato de qualquer semicondutor ferromagnético em temperatura ambiente e a integração direta metal/semicondutor é notoriamente



problemática. A alta reatividade das interfaces entre metais/ligas ferromagnéticas e semicondutores, o aparecimento de camadas magneticamente mortas, a enorme discrepância nas densidades de estado entre metal e semicondutor e a perda de polarização de spin nos estados de superfície e estados próximos ao nível de Fermi, decorrentes da formação da interface, são alguns dos fatores que inviabilizam o avanço da spintrônica semicondutora.

A injeção ou transferência de correntes de *spin* em um semicondutor a partir de um metal (como Fe ou Co) ou composto semi-metálico ferromagnético (FM) pode ser conseguida usando uma resistência de interface para conservar o estado do *spin* do portador, tal como uma barreira túnel de alumina ou MgO [1.9-1.24]. No entanto, persiste o interesse em obter compostos ferromagnéticos compatíveis com a integração direta ao GaAs e/ou ao Si, que são as bases das tecnologias semicondutoras atualmente predominantes.

Nesta tese de doutorado é investigada a fabricação e descrita a caracterização estrutural, eletrônica e magnética de filmes finos de ligas binárias Mn-Ga crescidos pela técnica de Epitaxia por Feixe Molecular sobre substratos comerciais de GaAs, cuja orientação cristalográfica de corte e preparação estabelece superfícies constituídas por terraços atômicos formados por planos cristalográficos (111) com terminação em arsênio. A escolha de substratos GaAs(111) baseou-se em parte no reduzido número de publicações explorando o crescimento de filmes finos de ligas Mn-Ga sobre esses substratos. Por outro lado, estudos do mapeamento de fases superficiais de substratos comerciais de GaAs(111)B, como são denominados os terminados em As, mostram uma tendência a estabilização de superfícies estáticas com um único tipo de reconstrução diante da indisponibilidade de fluxo de As na preparação. A preparação desses substratos comerciais de GaAs(111)B envolve a dessorção térmica da camada óxida de proteção que resulta em superfícies GaAs com grandes terraços atômicos terminados em As. Assim, a possibilidade de integração direta de átomos de Ga sobre a superfície terminada em As foi outro fator determinante para escolha do substrato GaAs(111)B.

Nessa tese de doutorado são enfatizados os resultados experimentais correspondentes ao crescimento de camadas monocristalinas de  $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$ . No entanto, descrevemos também resultados experimentais relativos a camadas policristalinas de  $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$ . O sistema binário Mn-Ga possui um diagrama de fase complexo que deixa aberta a exploração de formação de heteroestruturas com o GaAs. As ligas  $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$  ricas em Mn possuem alto potencial de aplicação na área de spintrônica devido ao versátil comportamento magnético (variando a estequiometria passam de ferromagnéticas no MnGa, para ferrimagnéticas no  $\text{Mn}_{2-3}\text{Ga}$  e antiferromagnéticas para o  $\text{Mn}_3\text{Ga}$ ), altas temperaturas críticas magnéticas, elevadas coercividade e anisotropia magnética [1.25-1.32].

O objetivo principal desse trabalho é demonstrar a viabilidade do uso da técnica de epitaxia por feixe molecular para a obtenção de heteroestruturas híbridas nanoestruturadas, integrando diretamente ligas ferromagnéticas de MnGa com comportamento magnético robusto e versátil em temperatura ambiente sobre substratos comerciais semicondutores de GaAs, com superfícies cristalográficas constituída por planos cristalinos (111).

Dentre os objetivos específicos podemos destacar:

- (1) Análise detalhada das propriedades estruturais, morfológicas, químicas e magnéticas dos filmes;
- (2) Correlacionar às propriedades estruturais e magnéticas;
- (3) Compreender e descrever a resposta magnética desses filmes visando suas eventuais aplicações.

Esta tese de doutorado está organizada em seis capítulos. No capítulo 1 são apresentados os conceitos básicos relacionados ao magnetismo e o estado da arte dos compostos do sistema Mn-Ga, enfatizando o seu potencial tecnológico para uso como nanomagnetos, sensores magnéticos e dispositivos spintrônicos. O capítulo 2 traz uma sucinta descrição das técnicas usadas na fabricação e caracterização das amostras e seus fundamentos físicos.

No capítulo 3 são apresentados detalhes sobre as diferentes reconstruções possíveis para a superfície do GaAs (111)B e também são descritos os processos de preparação do substrato e a reconstrução de superfície verificada após a dessorção da camada de óxidos nativos que recobrem os substratos (*wafers*) comerciais de GaAs (111)B tipo *epi-ready*.

O Capítulo 4 descreve o sistema de crescimento de amostras pela técnica de epitaxia de feixe molecular utilizado neste trabalho e o processo de calibração das células de efusão do tipo Knudsen.

No Capítulo 5 são apresentados e discutidos os resultados experimentais. Começamos pelos procedimentos experimentais referentes ao crescimento heteroepitaxial de filmes finos da liga Mn-Ga em substratos comerciais de GaAs(111)B e continuamos com os relatos e discussões dos resultados experimentais das técnicas de caracterização utilizadas para análise estrutural, química e magnética dos filmes de MnGa.

No Capítulo 6 são apresentadas as principais conclusões obtidas a partir do estudo do sistema MnGa/GaAs.

## 1.2 Motivação do trabalho

A efetiva integração entre a spintrônica e os semicondutores visa combinar propriedades importantes como, por exemplo, o controle de carga que é característico dos dispositivos semicondutores, com o potencial de materiais magnéticos no controle de correntes polarizadas em *spin*. Conforme já mencionado, é difícil encontrar materiais que viabilizem esta integração. Dentre os principais fatores salientamos problemas como a reatividade química e o desacordo de estrutura cristalina e de estrutura de bandas eletrônicas ao redor do nível de Fermi, acabam inviabilizando a transferência eficiente de *spin* na interface desses dispositivos.

Existem várias linhas de pesquisa atuando na integração da spintrônica com os semicondutores. Cabe aqui destacar que há duas grandes linhas de pesquisa emergentes, que estão alinhadas com o escopo desta Tese. A primeira consiste no desenvolvimento de semicondutores magnéticos diluídos (DMS - acrônimo da locução inglesa *Diluted Magnetic Semiconductor*) tal como, o GaMnAs, que possam ser utilizados em temperatura ambiente e sem a necessidade de campos magnéticos elevados. A segunda busca a integração de compostos semi-metálicos (tal como, o MnAs e o MnGa) ferromagnéticos

com temperaturas de Curie superiores à temperatura ambiente e alta polarização de *spin*, compatíveis com a tecnologia do GaAs.

Os semicondutores magnéticos diluídos são obtidos através da dopagem com metais de transição de semicondutores convencionais, como o GaAs. Na década de 70 surgiu o estudo de semicondutores magnéticos baseados nos materiais III-V com vários conjuntos de materiais hospedeiros e metais de transição [1.33]. Porém, devido à baixa solubilidade de metais de transição não foi obtido um número considerável de elementos magnéticos uniformemente distribuídos. Métodos mais eficientes e resultados mais significativos só foram obtidos quando a epitaxia por feixe molecular passou a ser utilizada para confecção de materiais DMS.

Apesar dos estudos anteriores, pode-se considerar que a fabricação de DMS baseados nos compostos III-V tem início com a descoberta do semicondutor ferromagnético  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  pelo grupo de Ohno [1.33] em 1996. Neste trabalho, Ohno demonstrou o ferromagnetismo em GaAs dopado com Mn até a temperatura Curie ( $T_c$ ) de 110 K, bem abaixo da temperatura ambiente. Apesar da baixa  $T_c$ , que dificulta sua aplicação em dispositivos spintrônicos, este DMS revelou propriedades muito interessantes e vários grupos começaram a trabalhar no crescimento de estruturas tipo (Ga, Mn)As e heteroestruturas relacionadas buscando o entendimento dessa nova classe de materiais [1.34-1.49]. No entanto, para serem usados comercialmente os materiais DMS devem manter suas propriedades ferromagnéticas acima da temperatura ambiente.

Durante a década de 90, a busca por materiais com comportamento magnético robusto e versátil em temperatura ambiente levou vários grupos à pesquisa de ligas ferromagnéticas depositadas por epitaxia por feixe molecular sobre substratos semicondutores. O estudo de sistemas FM/SC permite testes de conceitos e compreensão dos mecanismos fundamentais de injeção e de detecção polarizada em *spin*. A obtenção de junções túnel FM/SC/FM permite medir eletricamente a polarização de *spin* da interface FM/SC através de medidas de magnetoresistência túnel (TMR) [1.4,1.5,1.8].

Diversas pesquisas recentes têm demonstrado a possibilidade de crescimento epitaxial de compostos ferromagnéticos a base de manganês sobre o GaAs. Sem dúvida, o sistema mais estudado é o MnAs / GaAs (001).

Resultados promissores como, ausência de reatividade, a alta polarização de *spin* nas interfaces e integração fácil à tecnologia dos compostos III-V, reforçam a importância de pesquisas de sistema híbridos FM/III-V [1.50]. Outro sistema que têm despertado interesse é o crescimento de filmes epitaxiais de MnAs sobre superfícies de GaAs(111) terminadas em As, denominadas de GaAs(111)B. O esquema da Figura 1.1 ilustra duas relações epitaxiais entre MnAs e os substratos GaAs (001) e GaAs (111)B.

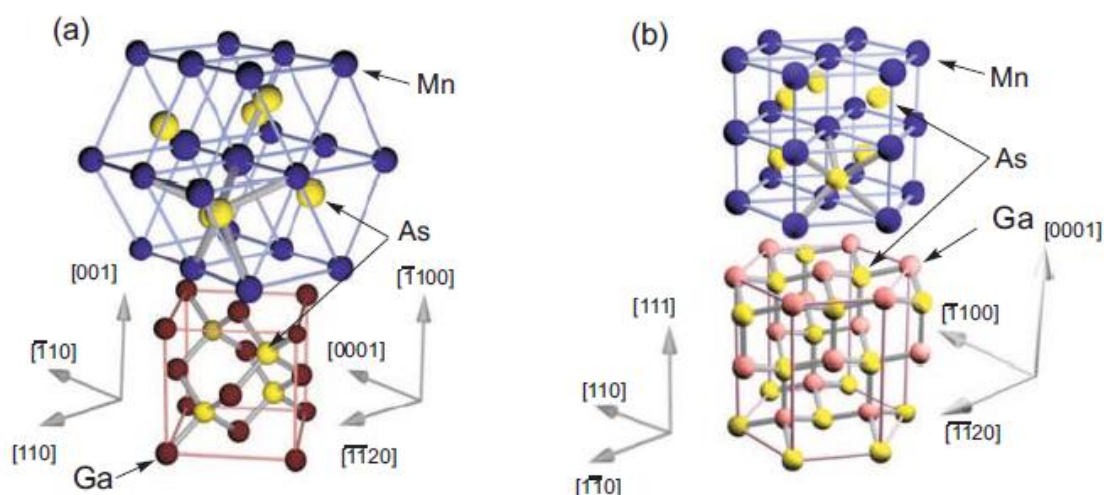


Figura 1.1: Ilustração de relação epitaxial do MnAs sobre (a) GaAs (001) e (b) GaAs (111)B. Retirada da Ref. [1.51].

Na mesma época dos primeiros resultados promissores do MnAs, o grupo de Tanaka mostrou que o composto ferromagnético MnGa também podia ser crescido epitaxialmente sobre substratos de GaAs (001) [1.52]. Contudo, apesar dos bons resultados obtidos por Tanaka *et al.* em 1993, verificamos a existência de poucos trabalhos realizados sobre o sistema MnGa/GaAs. Verificamos também não haver relatos referentes ao crescimento epitaxial da liga Mn-Ga sobre GaAs(111)B. O fato de não encontramos estudos sobre o crescimento heteroepitaxial de ligas com Mn e Ga sobre substratos de GaAs(111) com terminação em arsênio foi um dos fatores determinantes para a escolha deste sistema como foco do estudo nesta Tese.

### 1.3 Diagrama de fase do sistema Mn-Ga

O crescimento heroepitaxial de MnGa sobre GaAs(001) relatado por Tanaka *et al.* [1.52] revelou uma fase termodinamicamente estável do sistema Mn-Ga conhecida como  $\delta$ -MnGa ( $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$  com  $x$  variando de 54,5 a 60,0%). O  $\delta$ -MnGa é apenas uma das fases termodinamicamente estáveis no sistema binário Mn-Ga em temperatura ambiente. A fase  $\delta$  refere-se a uma região de fase estável no sistema Mn-Ga (por vezes referido como  $\alpha$ - $\text{Mn}_3\text{Ga}_2$ ) variando na composição da  $\text{Mn}_{0,55}\text{Ga}_{0,45}$  a  $\text{Mn}_{0,60}\text{Ga}_{0,40}$ . A notação  $\delta$  para o sistema Mn-Ga foi inicialmente dada por Bither e Cloud para diferenciá-lo das fases  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  previamente observadas em compostos do sistema Mn-Ga ricos em Mn [1.53]. Tanaka et al. identificaram esta fase  $\delta$  simplesmente como  $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$  ( $0,55 \leq x \leq 0,60$ ) em seus estudos de crescimento de filmes sobre GaAs [1.52]. Notamos que em vários trabalhos científicos a referência ao crescimento de camadas de MnGa não se refere especificamente a filmes de  $\text{Mn}_{0,50}\text{Ga}_{0,50}$ , mas sim uma forma de identificar os filmes da liga Mn-Ga. Para evitar ambiguidades identificamos os compostos obtidos ao longo desta tese como  $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$ . Na Figura 1.2 é apresentado o diagrama de fases Mn-Ga binário [1.54].

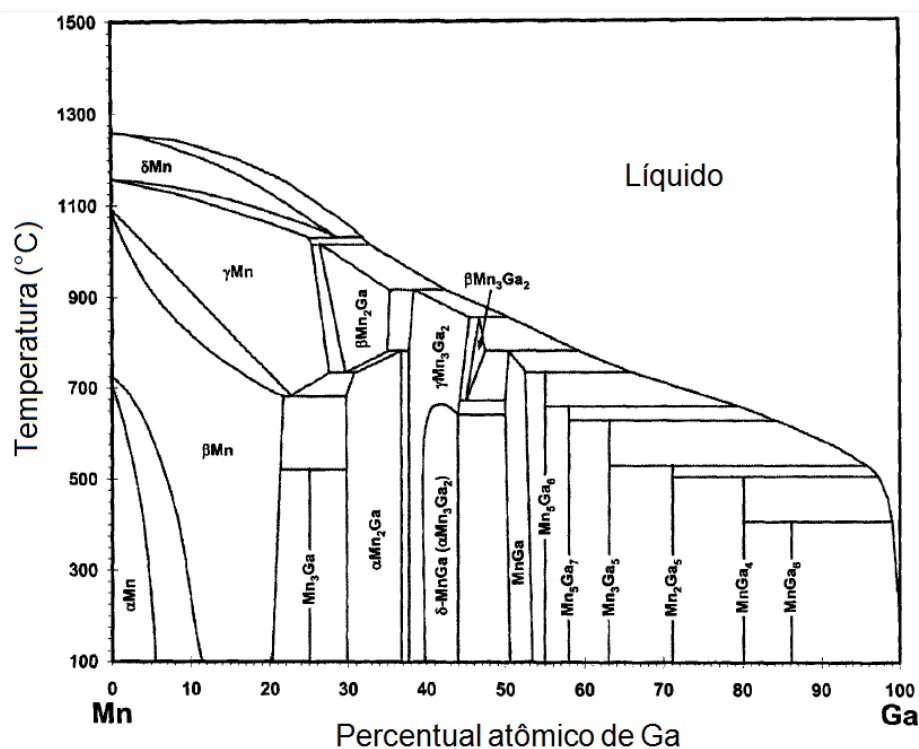


Figura 1.2: Diagrama de fase binário Mn-Ga. Adaptada da Ref. [1.54].

Dentre os compostos com estrutura cristalina conhecida temos:  $\text{Mn}_3\text{Ga}_5$  que é tetragonal, o  $\text{Mn}_5\text{Ga}_7$  que é ortorrômbico, o  $\text{Mn}_5\text{Ga}_6$  têm duas estruturas ortorrômbicas diferentes, o  $\text{Mn}_2\text{Ga}$  tetragonal, o  $\text{Mn}_3\text{Ga}$  possui três estruturas (cúbica, hexagonal e tetragonal), o  $\text{Mn}_3\text{Ga}_2$  ( $\delta\text{-MnGa}$ ) é tetragonal, e  $\text{Mn}_8\text{Ga}_5$  que é cúbico.

Embora seja possível crescer ligas  $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$  termodinamicamente estáveis em substratos GaAs, a falta de estabilidade do Mn em contato com o substrato pode gerar a formação de compostos, como por exemplo, GaMnAs, MnAs e MnGa, na região interfacial. O MnAs é formado em ambiente com excesso de As, enquanto o MnGa forma-se em ambiente sem excesso ou oferta de As e temperaturas em geral superiores a 250 °C. Se considerarmos, por exemplo, a formação  $\text{Mn}_2\text{As}$  (antiferromagnético) na interface do sistema ferromagnético/semicondutor, este composto pode prejudicar a injeção de correntes polarizadas em *spin*.

Uma secção do diagrama de fase ternário Mn-Ga-As é apresentado na Figura 1.3. No entanto, há poucos dados experimentais sobre o este sistema ternário [1.55].

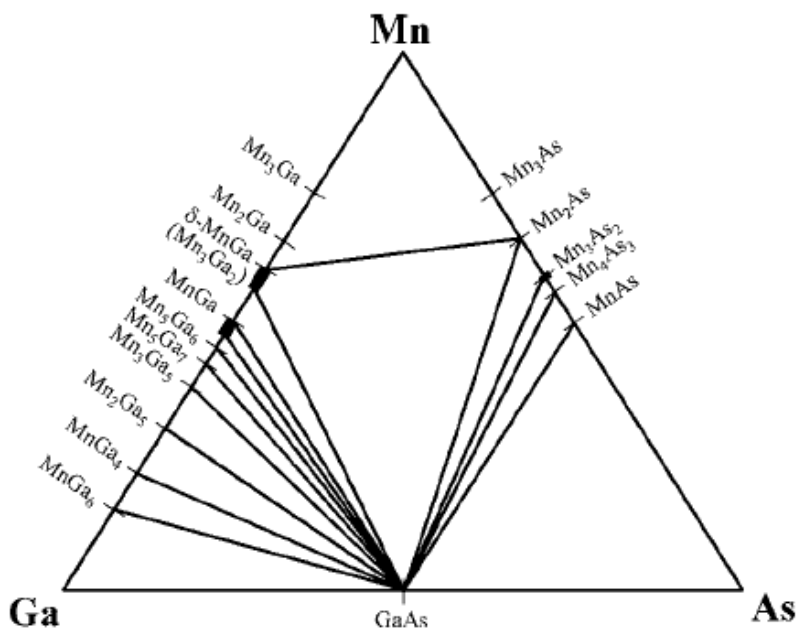


Figura 1.3: Secção do diagrama de fase ternário do sistema Mn-Ga-As. Retirada da Ref. [1.55].

Nesse trabalho mantivemo-nos sempre alertas à possibilidade de formação de compostos intermediários seja na fase de crescimento, seja na fase de recozimento térmico.

## 1.4 Estrutura cristalina e propriedades magnéticas de ligas Mn-Ga

As fases em equilíbrio do sistema Mn-Ga na região rica em Ga do diagrama de fase não são conhecidas em detalhes, embora fases estáveis, metaestáveis e quasicristalinas já tenham sido observadas [1.56, 1.57]. Nas fases ricas em Mn temos os compostos  $\text{Mn}_2\text{Ga}$ ,  $\text{Mn}_3\text{Ga}$  e  $\text{Mn}_3\text{Ga}_2$  ( $\delta\text{-MnGa}$ ).

O composto binário  $\text{Mn}_{3-x}\text{Ga}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) tem despertado o interesse de vários grupos de magnetismo devido à variedade de estruturas e transições de fase induzidas durante o processo de crescimento da liga. O  $\text{Mn}_3\text{Ga}$  tem duas fases cristalinas metaestáveis, a hexagonal  $D0_{19}$  e a tetragonal  $D0_{22}$ . A fase hexagonal tem comportamento antiferromagnético e pode ser facilmente obtida por meio de fusão a arco, enquanto a fase tetragonal é obtida por tratamento térmico do  $\text{Mn}_3\text{Ga}$  hexagonal a 350-400 °C durante 1-2 semanas [1.30,1.58,1.59].

A Figura 1.4 mostra que a estrutura tetragonal do  $\text{Mn}_3\text{Ga}$  pode ser vista como uma variante da estrutura Heusler cúbica  $L2_1$ , que é expandida ~ 27% ao longo do eixo c. As ligas Heusler cúbicas  $L2_1$  têm fórmula química geral  $X_2YZ$ , e são a base para uma rica variedade de materiais funcionais, incluindo semicondutores, semi-metais, supercondutores, semi-metais e até mesmo isolantes [1.60, 1.61].

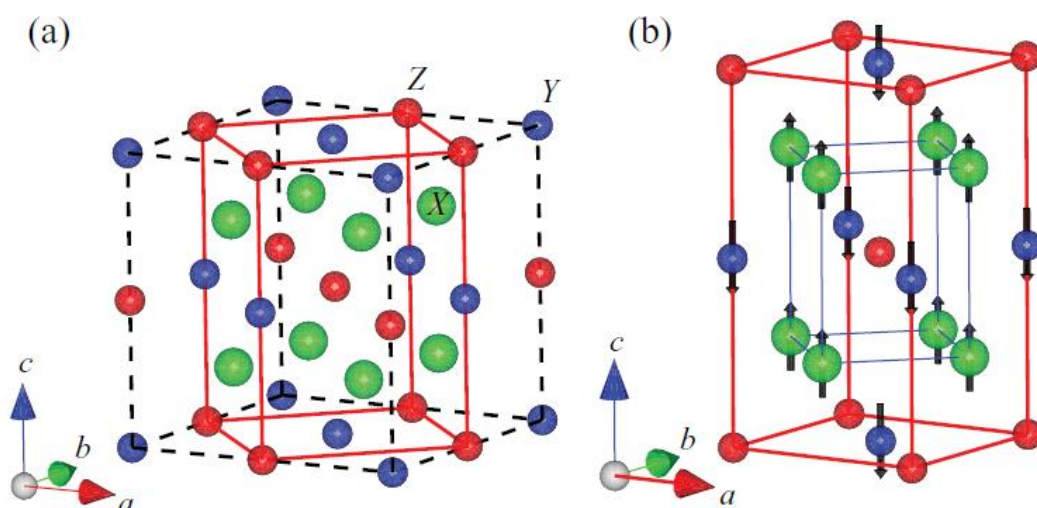


Figura 1.4: (a) Célula unitária cúbica (linha a tracejada) das ligas Heusler  $L2_1$ . A célula unitária tetragonal da estrutura  $D0_{22}$  é indicada pelo linha vermelha. (b) Célula unitária tetragonal da estrutura  $\text{Mn}_3\text{Ga}$ . Retirada da Ref. [1.31].



Na Figura 1.4 as posições de X e Y são ocupadas por átomos de Mn, e Z é a posição ocupada pelo átomo de Ga. Os acoplamentos magnéticos entre os sítios X e Y (antiferromagnético e ferromagnético) conduz o  $\text{Mn}_3\text{Ga}$   $\text{D}_{022}$  a uma estrutura ferrimagnética. O  $\text{Mn}_3\text{Ga}$  ferrimagnético tem como eixo de fácil magnetização o eixo c, apresenta baixa magnetização de saturação ( $M_s = 110 \text{ emu/cm}^3$ ) e alta anisotropia ( $K = 8,9 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ ) em 300 K [1.31].

As ligas  $\text{Mn}_{3-x}\text{Ga}$  obtidas com a variação de x entre 0 e 1 se comportam de forma semelhante, mantendo a mesma estrutura cristalina, mas o aumento de x conduz a uma diminuição no parâmetro a e um pequeno aumento no parâmetro c, resultando num aumento de 1,3% no volume da célula unitária para o composto  $\text{Mn}_2\text{Ga}$  ( $x = 1$ ) [1.58]. Na Figura 1.5 é mostrada a estrutura do composto  $\text{Mn}_2\text{Ga}$  que cristaliza em uma variante da tetragonal  $\text{D}_{022}$  do  $\text{Mn}_3\text{Ga}$ .

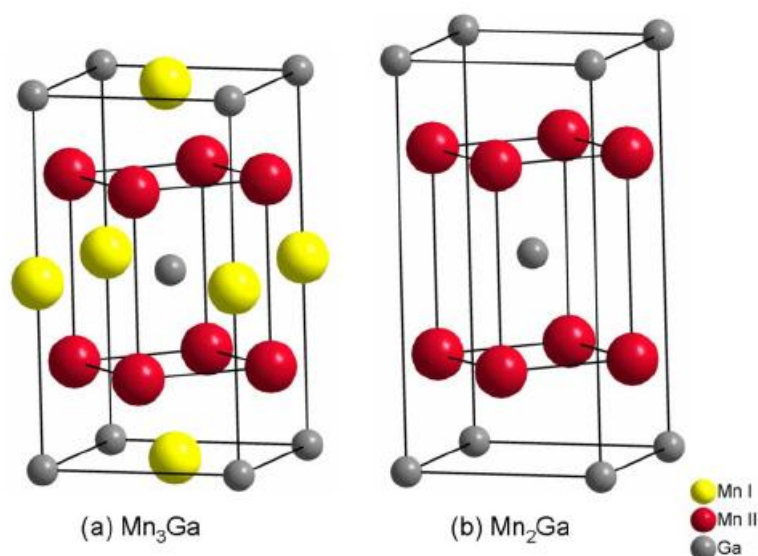


Figura 1.5: Estrutura tetragonal  $\text{Mn}_{3-x}\text{Ga}$  tipo  $\text{D}_{022}$ . (a)  $\text{Mn}_3\text{Ga}$  e (b)  $\text{Mn}_2\text{Ga}$ . Retirada da Ref. [1.58].

O  $\text{Mn}_2\text{Ga}$  também é ferrimagnético porém apresenta valores de  $M_s$  e  $K$  superiores ao  $\text{Mn}_3\text{Ga}$ . Em 300 K, o composto apresenta magnetização de saturação de  $470 \text{ emu/cm}^3$  e anisotropia de  $2,35 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$  [1.62]. As ligas de  $\text{Mn}_{3-x}\text{Ga}$  tem temperatura de Curie entre 730 e 770 K, dependendo do valor de x [1.58].

As ligas de  $Mn_xGa_{1-x}$  ( $\delta$ -MnGa) com teores de Mn variando entre 54,5 e 60,0% têm uma estrutura cristalina com ordenação CuAu tipo-I ( $L1_0$ ), tetragonal de face centrada (fct). Alguns trabalhos científicos também se referem a esta estrutura como tetragonal de corpo centrado (bct) derivada de duas células fct justapostas. Na Figura 1.6 são mostradas as estruturas do  $\delta$ -MnGa.

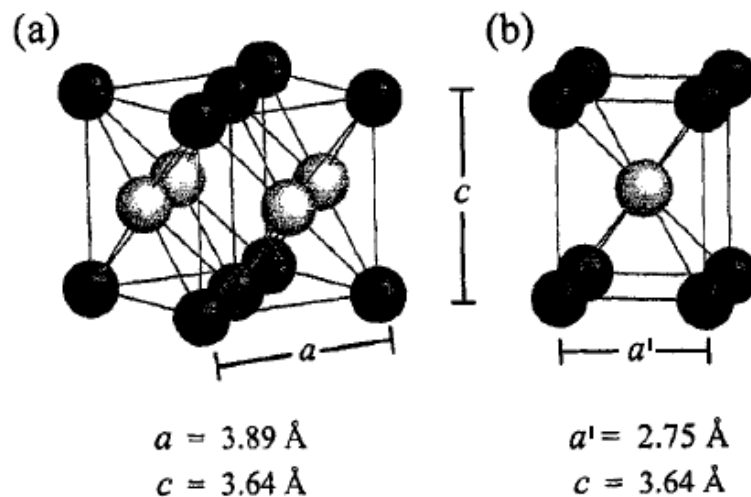


Figura 1.6: Estrutura tetragonal do  $\delta$ -MnGa. (a) fct e (b) bct. Adaptada da Ref. [1.63].

O  $\delta$ -MnGa é um composto ferromagnético com alta temperatura Curie (600-646 K). Em 300 K, o  $\delta$ -MnGa com momento magnético em torno de  $2,5 \mu_B$  por Mn átomo e forte anisotropia magnetocristalina com o eixo  $c$  de fácil magnetização. Seu campo de anisotropia é  $\mu_0 H_a (= 2K_u/M_s)$  é aproximadamente 6,4 T. Filmes finos de  $\delta$ -MnGa podem exibir uma alta anisotropia magnética perpendicular (PMA), magnetização de saturação de  $460 \text{ erg/cm}^3$  e coercividade de 6,27 kOe [1.52,1.64]. Na Figura 1.7 são ilustradas esquematicamente as células unitárias das estruturas cristalinas do GaAs e do  $\delta$ -MnGa (bct), mostrando relação de epitaxia favorável entre elas. O parâmetro de rede  $a_{MnGa} = 0.272 \text{ nm}$  é apenas 4% menor que a metade do parâmetro de rede do GaAs ( $a_{GaAs}/2 = 0.283 \text{ nm}$ ), permitindo o crescimento epitaxial de filmes monocristalinos sobre substratos de GaAs (001).

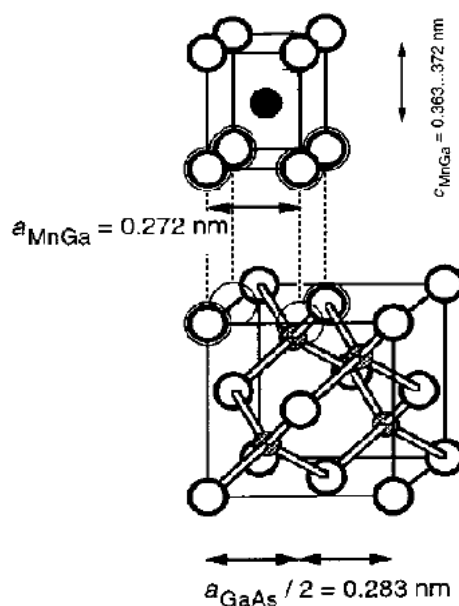


Figura 1.7: Estrutura Cristalina e relação epitaxial dos materiais. Acima: MnGa, célula unitária tetragonal com o ordenação tetragonal de corpo centrado (bct). Abaixo: GaAs, célula unitária tipo zinco-blenda. Adaptada da Ref. [1.65].

## 1.5 Estado-da-arte dos filmes finos de ligas de Mn-Ga ricas em Mn

Nas últimas duas décadas filmes finos de ligas Mn-Ga ricas em Mn têm atraído cada vez mais atenção devido as suas propriedades magnéticas, desejáveis para aplicações em gravação magnética de alta densidade, dispositivos de spintrônica de alto desempenho e ímãs permanentes livres de terras raras.

As propriedades estruturais e magnéticas de ligas Mn-Ga ricas em Mn foram investigadas em filmes finos crescidos em diversos substratos, como por exemplo, isolantes ( $\text{MgO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e metais ( $\text{Pt}$  e  $\text{Cr}$ ) [1.27, 1.28, 1.31, 1.67, 1.68]. O crescimento do composto  $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$  ( $\text{L1}_0$ ) ferromagnético foi estudado em diversos semicondutores GaN [1.29], ScN, GaSb [1.67], Si [1.66, 1.67] e GaAs [1.26, 1.52]. No entanto, respostas magnéticas mais adequadas para possíveis aplicações práticas foram verificadas nos filmes depositados sobre ScN e de GaAs que apresentaram magnetização de saturação e coercitividade próximos

a  $450 \text{ emu/cm}^3$  e  $6,0 \text{ kOe}$  em temperatura ambiente. Outro estudo realizado com filmes  $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$  ( $x = 0,60$ ) depositados sobre GaAs (001) apresentou valores relativos as propriedades magnéticas deste sistema diferentes dos descritos até então, com  $M_s = 270,5 \text{ emu/cm}^3$ ,  $H_c = 42,8 \text{ kOe}$ ,  $K_u = 2,2 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$  e  $(BH)_{\text{máx}} = 2,6 \text{ MGOe}$ . Esses valores permitem várias aplicações em gravação de altíssima densidade, spintrônica e ímãs permanentes [1.69].

Recentemente foram relatados filmes da liga Mn-Ga (chamados de  $\text{Mn}_x\text{Ga}$ ) com ampla gama de composições. Os efeitos de recozimento mostraram-se importantes para a definição das propriedades magnéticas dos filmes. Foram obtidos filmes  $\text{Mn}_x\text{Ga}$  monocristalinos em uma grande variedade de composições ( $0,76 \leq x \leq 2,6$ ), revelando que o magnetismo pode ser efetivamente adaptado, ajustando a composição e recozimento pós-crescimento [1.70]. Especialmente, quando  $0,76 \leq x \leq 1,75$ , os filmes  $\text{Mn}_x\text{Ga}$  mostraram magnetização de saturação variando entre  $130\text{-}450 \text{ emu/cm}^3$ , anisotropia perpendicular  $8,6\text{-}21 \text{ Merg/cm}^3$ , coercividade intrínseca  $4,38\text{-}20,1 \text{ kOe}$ , coercivity normal  $3,6 \text{ kOe}$ ,  $(BH)_{\text{máx}}$  de até  $3,4 \text{ MGOe}$ , e estabilidade térmica até pelo menos  $350^\circ\text{C}$ , em contacto com o GaAs. Portanto, estes resultados mostram que é crucial promover novos estudos visando investigar maneiras eficazes para controlar as propriedades magnéticas de filmes finos de ligas Mn-Ga ricas em Mn, como por exemplo, pelo ajuste da composição e recozimento pós-crescimento.

A grande adaptabilidade dos parâmetros de rede a diferentes estruturas cristalinas e a versatilidade da resposta magnética das ligas Mn-Ga ricas em Mn, sob controle da estequiometria e condições de crescimento e tratamentos térmicos, motivaram vários grupos de magnetismo ao redor do mundo pelo estudo dessas ligas ferromagnéticas.

Nessa tese de doutorado desenvolvida no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Paraná utilizamos um sofisticado sistema de multicâmaras de ultra-alto vácuo para o crescimento de filmes de MnGa com estrutura do tipo tetragonal zincoblenda (TZB) e a caracterização químico-estrutural dessas ligas ferromagnéticas.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1.1] A.J. CHIQUITO, F. LANCIOTTI. *O Transistor, 50 anos*, Revista Brasileira de Ensino de Física, **20**, n. 4, p.309-314 (1998).
- [1.2] M.N. BAIBICH, J.M. BROTO, A. FERT, F. NGUYEN VAN DAU, F. PETROFF, P. ETIENNE, G. CREUZET, A. FRIEDERICH, J. CHAZELAS. *Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices*, Phys Rev Lett, **61**, n. 21, p. 2472-2475 (1988).
- [1.3] G. BINASH, P. GRÜNBERG, F. SAURENBACH and W. ZINN. *Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange*, Phys Rev B, **39**, n. 7, p. 4828-4830 (1989).
- [1.4] S. A.WOLF, D. D. AWSCHALOM, R. A. BUHRMAN, J. M. DAUGHTON, S. VON MOLNAR, M. L. ROUKES, A. Y. CHTCHELKANOVA, D. M. TREGER. *Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Futur*, Science, **294**, 1488 (2001).
- [1.5] S. TUMANSKI. *Thin film magnetoresistive sensors* (IOP Publishing, Bristol, 2001).
- [1.6] M. JULLIÈRE, *Tunneling between ferromagnetic films*, Phys. Lett. A, **54**, 225 (1975)
- [1.7] J.S. MOODERA, L.R. KINDER, T.M. WONG, R. MESERVEY. *Interface Magnetism and Spin Wave Scattering in Ferromagnet-Insulator-Ferromagnet Tunnel Junctions*, Phys. Rev. Lett., **74**, 3273 (1995).
- [1.8] W.J. GALLAGHER, S.S.P. PARKIN. IBM Journal of Research & Development, **50** (2006).
- [1.9] A. FERT. *The present and the future of spintronics*, Thin Solid Films, **517**, p.2–5 (2008).
- [1.10] H. OHNO. *A window on the future of spintronics*, Nature Materials, **9**, p. 952-954 (2010).
- [1.11] T. DIETL. *A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides*, Nature Materials, **9**, p. 965-974 (2010).
- [1.12] N.C. YEH. *A Perspective of Frontiers in Modern Condensed Matter Physics*, AAPPS Bulletin, **18**, No. 2 (2008).
- [1.13] D.C. JILES. *Recent advances and future directions in magnetic materials*, Acta Materialia, **51**, p.5907–5939 (2003).
- [1.14] G.A. PRINZ. *Magnetoelectronics*, Science, **282**, p. 1660-1663 (1998).

- [1.15] S. D. BADER. *Colloquium: Opportunities in nanomagnetism*, Reviews of Modern Physics, **78** (2006).
- [1.16] B. DIENY, V.S. SPERIOSU, S. METIN, S.S.P. PARKIN, B.A. GURNEY, P. BAUMGART, D.R. WILHOIT. *Magnetotransport properties of magnetically soft spin-valve structures (invited)*. Journal of Applied Physics, **69**(8):4774 (1991).
- [1.17] M. A. M. GIJS, J. B. GIESBERS, S. K. J. LENCZOWSKI, H. H. J. M. JANSSEN. *New contacting technique for thin film resistance measurements perpendicular to the film plane*, Phys. Rev. Lett. **63**, p.111 (1993).
- [1.18] M.A.M. GIJS, A. REINDERS, R.M. JUNGBLUT, W. OEPTS, W.J.M. DE JONGE. *Microfabrication in the study of giant magnetoresistance: Recent results*, Physica B: Condensed Matter, vol. **237-238**, p. 252-255 (1997).
- [1.19] J. HEBER. *Enter the oxides*, Nature **459**, 28–30 (2009).
- [1.20] M. BIBES, A. BARTHELEMY. *Oxide spintronics*, IEEE Trans. Electron. Devices **54**, 1003 (2007)
- [1.21] E.Y. TSYMBAL, O.N. MRYASOV, P.R. LECLAIR. *Spin-Dependent Tunneling in Magnetic Tunnel Junctions*, J. Phys.: Condens. Matter., **15**, R109 (2003).
- [1.22] J. HONG, J. KANE, J. HASHIMOTO, M. YAMAGISHI, K. NOMA, H. KANAI. IEEE Trans. Magn., **38**, 15 (2002).
- [1.23] C. HAGINOYA, M. HATATANI, K. MEGURO, C. ISHIKAWA, N. YOSHIDA, K. KUSUKAWA, K. WATANABE. IEEE Trans. Magn., **40**, 2221 (2004).
- [1.24] B.F. COCKBURN. *Tutorial on Magnetic Tunnel Junction Magnetoresistive Random-Access Memory*, Records of the 2004 International Workshop on Memory Technology, Design and Testing, 46-51, (2004).
- [1.25] M. TANAKA, J. P. HARBISON, J. DEBOECK, T. SANDS, B. PHILIPS, T. L. CHEEKS, V. G. KERAMIDAS. *Epitaxial growth of ferromagnetic ultrathin MnGa films with perpendicular magnetization on GaAs*, Appl. Phys. Lett. **62**, p.13 (1993).
- [1.26] W. VAN ROY, H. AKINAGA, S. MIYANISHI, K. TANAKA. *Epitaxial MnGa/(Mn,Ga,As)/MnGa trilayers: Growth and magnetic properties*. Appl. Phys. Lett. **69**, p. 711 (1996).
- [1.27] F. WU, E. P. SAJITHA, S. MIZUKAMI, D. WATANABE, T. MIYAZAKI, H. NAGANUMA, M. OOGANE, Y. ANDO, *Electrical transport properties of perpendicular magnetized Mn-Ga epitaxial films*, Appl. Phys. Lett. **96**, 042505 (2010).
- [1.28] F. WU, S. MIZUKAMI, D. WATANABE, H. NAGANUMA, M. OOGANE, Y. ANDO, T. MIYAZAKI, *Epitaxial Mn<sub>2.5</sub>Ga thin films with giant perpendicular magnetic anisotropy for spintronic devices*, Appl. Phys. Lett. **94**, 122503 (2009).

- [1.29] E. LU, D.C. INGRAM, A.R. SMITH, J. W. KNEPPER, F. Y. YANG. *Reconstruction Control of Magnetic Properties during Epitaxial Growth of Ferromagnetic  $Mn_{3-\delta}Ga$  on Wurtzite  $GaN(0001)$* . Phys. Rev. Lett. **97**, p.146101 (2006).
- [1.30] B. BALKE, G. H. FECHER, J. WINTERLIK, AND C. FELSER,  *$Mn_3Ga$ , a compensated ferrimagnet with high Curie temperature and low magnetic moment for spin torque transfer applications*, Appl. Phys. Lett. **90**, 152504 (2007).
- [1.31] H. KURT, K. RODE, M. VENKATESAN, P. S. STAMENOV, J. M. D. COEY, *High spin polarization in epitaxial films of ferrimagnetic  $Mn_3Ga$* , Phys. Rev. B **83**, 020405 (2011).
- [1.32] H. NIIDA, T. HORI, AND Y. NAKAGAWA, *Magnetic Properties and Crystal Distortion of Hexagonal  $Mn_3Ga$* , J. Phys. Soc. Jpn. **52**, 1512 (1983).
- [1.33] H. OHNO, A. SHEN, F. MATSUKURA, A. OIWA, A. ENDO, S. KATSUMOTO, Y. IYE. *(Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs*, Appl. Phys. Lett. **69**, p.363 (1996).
- [1.34] F. MATSUKURA, H. OHNO, A. SHEN, Y. SUGAWARA, *Transport properties and origin of ferromagnetism in (Ga,Mn)As*, Phys. Rev. B, **57**, R2037–R2040 (1998).
- [1.35] A. SHEN, F. MATSUKURA, S.P. GUO, Y. SUGAWARA, H. OHNO, M. TANI, H. ABE, H.C. LIU. *Low-temperature molecular beam epitaxial growth of GaAs and (Ga,Mn)As*, Journal of Crystal Growth, **201/202**, p.679-683 (1999).
- [1.36] H. OHNO. *Properties of ferromagnetic III-V semiconductors*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **200**, p. 110-129 (1999).
- [1.37] L.M. SANDRATSKII, P. BRUNO. *The influence of the clustering of Mn impurities on the magnetic properties of (GaMn)As*, J. Phys.: Condens. Matter, **16**, p. 523–L530 (2004).
- [1.38] H. RAEBIGER, A. AYUELA, J. VON BOEHM, R.M. NIEMINEN. *Clustering of Mn in (Ga,Mn)As*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **290–291**, p. 1398–1401 (2005).
- [1.39] F. YU, C. GAO, S.Y. JEONG, P.B. PARCHINSKIY, D. KIM, H. KIM, Y.E. IHM. *Effect of annealing on the electric and magnetic properties of GaMnAs and Be-codoped GaMnAs*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **304**, p.155–e157 (2006).
- [1.40] M. ADELL, J. ADELL, L. ILVER, J. KANSKI, J. SADOWSKI, J. Z. DOMAGALA. *Mn enriched surface of annealed (GaMn)As layers annealed under arsenic capping*, Physical Review B, **75** (2007).
- [1.41] S. OHYA, KENICHI OHNO, MASAOKI TANAKA. *Magneto-optical and magnetotransport properties of heavily Mn-doped GaMnAs*, Applied Physics Letters, **90**, 112503 (2007).

- [1.42] M. A. SCARPULLA, R. FARSHCHI, P. R. STONE, R. V. CHOPDEKAR, K. M. YU, Y. SUZUKI, O. D. DUBON. *Electrical transport and ferromagnetism in  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  synthesized by ion implantation and pulsed-laser melting*, Journal of Applied Physics, **103**, 073913 (2008).
- [1.43] E. DE BIASI, M.A.A. PUDENZI, M. BEHAR, F. CARVASAN, M. KNOBEL. *Study of the magnetic properties on Mn and As co-implanted GaAs*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **320**, p.404–407 (2008).
- [1.44] A.W. RUSHFORTH, K. VÝBORNÝ, C.S. KING, K.W. EDMONDS, R.P. CAMPION, C.T. FOXON, J. WUNDERLICH, A.C. IRVINE, V. NOVAK, K. OLEJNÍK, A.A. KOVALEV, JAIRO SINOVA, T. JUNGWIRTH, B.L. GALLAGHER. *The origin and control of the sources of AMR in (Ga,Mn)As devices*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **321**, p. 1001– 1008, (2009).
- [1.45] D. BÜRGER, S. ZHOU, J. GRENZER, H. REUTHER, W. ANWAND, V. GOTTSCHALCH, M. HELM, H. SCHMIDT. *The influence of annealing on manganese implanted GaAs films*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **267**, p. 1626–1629 (2009).
- [1.46] D. WANG, X.Y. ZHANG, J. WANG, S.Q. WEI, W.S. YAN, D.W. BOUKHVALOV. *Mn clusterisation in  $Ga_{1-x}Mn_xN$* , Solid State Communications, **149**, p. 1368-1372 (2009).
- [1.47] D. WANG, X. ZHANG, J. WANG, T. KOIDE. *Mn doping concentration dependent  $p$ - $d$  hybridization in  $Ga_{1-x}Mn_xN$* , Solid State Communications, **149**, p. 192-195 (2009).
- [1.48] X. WANG, X. CHEN, X. ZHOU, W. LU. *Systematic study on the spacer-dependent magnetic properties of Mn  $\delta$ -doped GaAs/(Ga, Mn)As ferromagnetic heterostructures: from first principles*, J. Phys. D: Appl. Phys., **42**, 025002 (2009).
- [1.49] A. RICHARDELLA, P. ROUSHAN, S. MACK, B. ZHOU, D.A. HUSE, A. YAZDANI. *Visualizing Critical Correlations Near the Metal-Insulator Transition in  $Ga_{1-x}Mn_xAs$* . SCIENCE , **327**, p.665 (2010).
- [1.50] L. DAWERITZ. *Interplay of stress and magnetic properties in epitaxial MnAs films*, Institute of Physics Publishing, 69 p.2581–2629 (2006).
- [1.51] T. HESJEDAL, R. ENGEL-HERBERT, D.M. SCHAADT, K. H. PLOOG, *Micromagnetic properties of epitaxial MnAs films on GaAs surfaces*, Phys. Stat. Sol. (c) **4**, No. 5, 1763– 1766 (2007)
- [1.52] M. TANAKA, J. P. HARBISON, J. DEBOECK, T. SANDS, B. PHILIPS, T. L. CHEEKS, V. G. KERAMIDAS. *Epitaxial growth of ferromagnetic ultrathin MnGa films with perpendicular magnetization on GaAs*, Appl. Phys. Lett. **62**, p.13 (1993).
- [1.53] T.A. BITHER, W.H. CLOUD, *Magnetic Tetragonal  $\delta$  Phase in the Mn-Ga Binary*, J. Appl. Phys. **36**, 1501 (1965).



- [1.54] T. MASSALSKI, H. OKAMOTO, P. SUBRAMANIAN, L. KACPROZAK (Eds), *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd Edition American Society For Metals, Metals Park, 1990.
- [1.55] J.L. HILTON, B.D. SCHULTZ, S. MCKERNAN, S.M. SPANTON, M.M.R. EVANS, C.J. PALMSTROM. *Phase behavior of thin film Mn/GaAs interfacial reactions*, J. Vac. Sci. Technol. B, **23**, 4 (2005).
- [1.56] J.S. WU, K.H. KUO, *Decagonal quasicrystal and related crystalline phases in Mn-Ga alloys with 52-63% Ga*, Metall. Mater. Trans. A **28**, 729 (1997).
- [1.57] J.P. ZHANG, A.K. CHEETHAM. K. SUN, J.S. WU, K.H. KUO, J. SHI, D.D. AWSCHALOM, *Icosahedral Ga-Mn quasicrystal particles in Mn-implanted Ga-As*, Appl. Phys. Lett., **71**, 143-145 (1997).
- [1.58] J. WINTERLIK, B. BALKE, G. H. FECHER, C. FELSER, M. C. M. ALVES, F. BERNARDI, J. MORAIS, Phys. Rev. B **77**, 054406 (2008).
- [1.59] H. NIIDA, T. HORI, H. ONODERA, Y. YAMAGUCHI, Y. NAKAGAWA, *Magnetization and coercivity of  $Mn_{3-\delta}Ga$  alloys with a D022-type structure*, J. Appl. Phys. **79**, 5946 (1996).
- [1.60] H. LIN, L.A. WRAY, Y. XIA, S. XU, S. JIA, R. J. CAVA, A. BANSIL, M.Z. HASAN, *Half-Heusler ternary compounds as new multifunctional experimental platforms for topological quantum phenomena*, Nature Mater. **9**, 546 (2010).
- [1.61] S. CHADOV, X. QI, J. KUBLER, G. H. FECHER, C. FELSER, AND S. C. ZHANG, *Tunable Multifunctional Topological Insulators in Ternary Heusler Compounds*, Nature Mater. **9**, 541 (2010).
- [1.62] H. KURT, K. RODE, M. VENKATESAN, P. STAMENOV, J. M. D. COEY,  *$Mn_{3-x}Ga$  ( $0 \leq x \leq 1$ ): Multifunctional thin film materials for spintronics and magnetic recording*, Phys. Status Solid. B, 1–7 (2011)
- [1.63] J.L. HILTON, *Characterization and stability of the interfaces between manganese-based metals and compound semiconductors grown by molecular beam epitaxy*, University of Minnesota (2006). Thesis
- [1.64] K. KRISHNAN, *Ferromagnetic  $\delta$ - $Mn_{1-x}Ga_x$  thin films with perpendicular anisotropy*, Appl. Phys. Lett. **19**, 2365 (1992).
- [1.65] W. VAN ROY, H. AKINAGA, S. MIYANISHI. *Interlayer coupling and magnetoresistance of MnGa-based trilayers with semiconducting, antiferromagnetic and ferrimagnetic spacer layers*. Physical Review B, **63**, p.184417 (2001).
- [1.66] C. L. ZHA, R.K. DUMAS, J. PERSSON, S.M. MOHSENI, J. NOGUE'S, J. AKERMAN, *Pseudo Spin Valves Using a (112)-textured D0<sub>22</sub> MnGa Fixed Layer*, IEEE Mag. Lett. **1**, 2500104 (2010).

- [1.67] W. FENG, D. V. THIET, D. D. DUNG, Y. SHIN, D S. CHO, *Substrate-modified ferrimagnetism in MnGa films*. J. Appl. Phys., **108**, 113903 (2010).
- [1.68] S. MIZUKAMI, T. KUBOTA, F. WU, X. ZHANG, T. MIYAZAKI, H. NAGANUMA, M. OOGANE, A. SAKUMA, Y. ANDO, Phys. Rev. B 85, 014416 (2012).
- [1.69] L. J. ZHU, S. H. NIE, K. K. MENG, D. PAN, J. H. ZHAO, H. Z. ZHENG, *Multifunctional  $Ll_0$ - $Mn_{1.5}Ga$  Films with Ultrahigh Coercivity, Giant Perpendicular Magnetocrystalline Anisotropy and Large Magnetic Energy Product*, Adv. Mater. **24**, 4547 (2012).
- [1.70] L. J. ZHU, D. PAN, S. H. NIE, J. LU, AND J. H. ZHAO, *Tailoring magnetism of multifunctional  $Mn_xGa$  films with giant perpendicular anisotropy*, Appl. Phys. Lett. **102**, 132403 (2013)

## CAPÍTULO 2

### *Técnicas de crescimento e caracterização*

Neste capítulo estão apresentados os conceitos fundamentais referentes à técnica de crescimento de filmes via epitaxia por feixe molecular (MBE). Em seguida, são descritos os fundamentos físicos básicos das principais técnicas de caracterização utilizadas para análise química, estrutural e magnética dos filmes finos de MnGa.

#### **2.1 Epitaxia por feixe molecular (MBE)**

O termo epitaxia é derivado da palavra grega *epitaxis* (*epi* = sobre, *taxis* = arranjo) e designa o crescimento de uma camada cristalina de revestimento sobre um substrato cristalino, mediante o alinhamento ordenado de um ou mais planos cristalinos da camada relativos à estrutura cristalina do substrato. O desenvolvimento da técnica de MBE permitiu o desenvolvimento da eletrônica e optoeletrônica de semicondutores, baseada no crescimento de camadas ultrafinas de compostos cristalinos sobre substratos de mesmo material (homoepitaxia) ou material diferente (heteroepitaxia) [2.1]. Inicialmente a técnica MBE foi utilizada na fabricação dos compostos III-V e rapidamente passou a ser utilizada no crescimento de compostos com outros materiais. A técnica MBE permite o controle da espessura e da composição de estruturas cristalinas e possui uma ampla gama de aplicações, que inclui o desenvolvimento de dispositivos spintrônicos.

O crescimento epitaxial em um sistema de MBE ocorre numa câmara de ultra alto vácuo (UHV – acrônimo da locução inglesa Ultra high vacuum) com pressão na ordem de  $10^{-10}$  mbar, onde o fluxo de elementos ultra puros evaporados ocorre em regime molecular, ou seja a probabilidade de colisão entre moléculas são inferiores à probabilidade de colisão entre moléculas e as paredes da câmara. Nesse caso, a condição de UHV garante que o tempo de

formação de uma monocamada de contaminantes residuais seja muito maior que o tempo necessário para atingir as espessuras de camadas de interesse.

A Figura 2.1 apresenta o diagrama simplificado de uma câmara MBE. Nela estão representadas as células de efusão tipo Knudsen carregadas com os materiais a serem depositados. Cada célula funciona como um forno onde a temperatura é escolhida de modo que a pressão de vapor do material seja alta o suficiente para gerar um feixe. As células de efusão são dispostas radialmente com relação ao substrato de modo que seus fluxos se interceptem na superfície do substrato, onde os elementos evaporados são então condensados.

A técnica MBE permite crescer filmes com estruturas complexas constituídas por diferentes materiais depositados de forma simultânea ou alternados. Cada célula é dotada de um obturador que permite iniciar e interromper o fluxo molecular. O fluxo molecular é determinado pela temperatura de aquecimento das células. Calibração prévia da potência de aquecimento permite o controle da composição e/ou concentração dos elementos nas camadas depositadas.

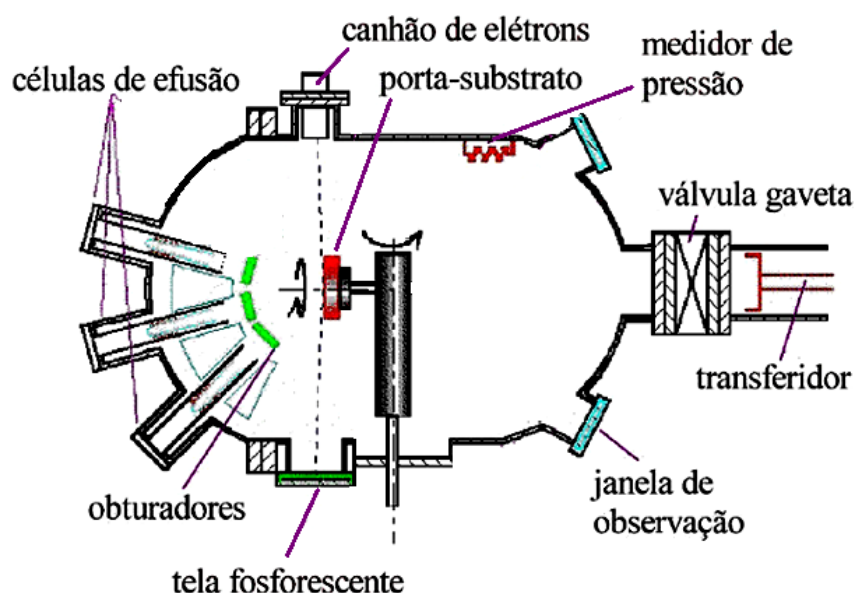


Figura 2.1: Diagrama simplificado de uma câmara crescimento por epitaxia de feixe molecular. Adaptada da Ref. [2.2].

Com o sistema MBE operando em UHV é possível assegurar um

elevado padrão de pureza das camadas crescidas.

A Figura 2.2 ilustra de modo esquemático os principais processos físico-químicos que ocorrem na superfície de um substrato, devido sua interação com os feixes moleculares. Os principais processos são:

- Adsorção de átomos ou moléculas que incidem na superfície do substrato;
- Migração de superfície e dissociação das moléculas adsorvidas;
- Incorporação dos átomos ou moléculas na rede cristalina do substrato ou nos sítios de nucleação já crescidos;
- Dessorção térmica das espécies não incorporadas na rede cristalina do substrato e depósitos.

Os elementos que compõem o feixe molecular incidente possuem energia térmica correspondente à temperatura da célula de evaporação ( $T_e$ ), pois praticamente não ocorre dissipação de energia devido o sistema operar em UHV. Este feixe incidente encontra um substrato com temperatura  $T_s$  que é normalmente menor que  $T_e$ . Assim, os átomos incidentes podem ser reevaporados ou incorporados ao substrato. A adsorção de partículas ao substrato pode ocorrer por adsorção física ou por adsorção química. Na adsorção física a partícula incidente é agregada ao substrato por forças tipo van der Waals sem perder a sua identidade química. Na adsorção química ocorre a ligação química (normalmente covalente) entre o adsorvido e o adsorvente [2.3].

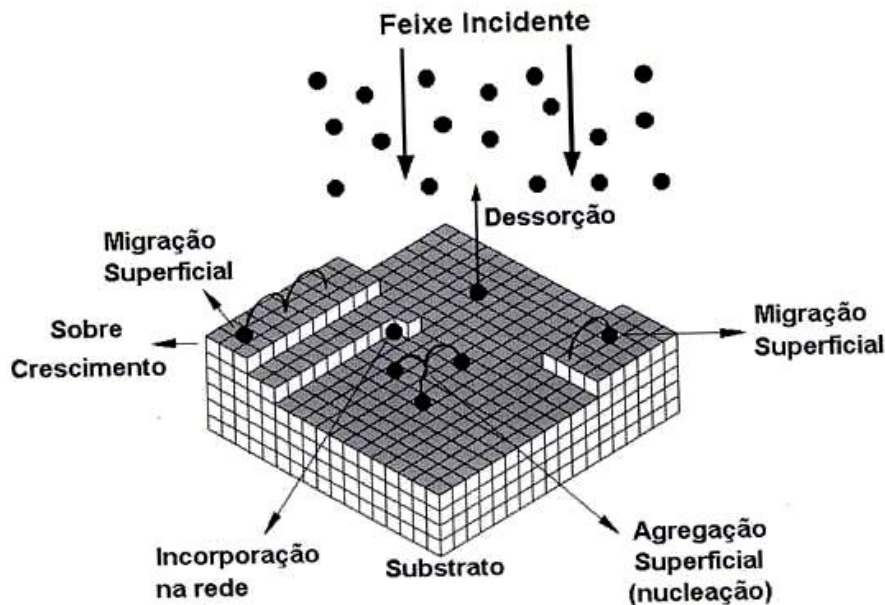


Figura 2.2: Ilustração dos principais processos que ocorrem na superfície do substrato durante o crescimento por MBE. Adaptada da Ref. [2.2].

No estágio inicial de formação do filme, um número suficientemente grande de átomos se fixa de modo permanente sobre o substrato. Esta etapa é denominada nucleação, a partir da qual começa o processo de coalescência, nucleação secundária e crescimento de um filme cristalino por epitaxia. Um processo importante é a relaxação estrutural decorrente da diferença entre os parâmetros de rede do substrato e do filme crescido. Nesse processo pode ocorrer a formação de defeitos a partir da interface filme/substrato e mesmo a formação de compostos interfaciais pela interação química entre o filme e o substrato. É possível distinguir cinco modos de crescimento epitaxial [2.4] que são representados na Figura 2.3.

**Modo Frank-Van der Merwe** - Neste modo de crescimento a energia de ligação entre os átomos do feixe e a superfície do substrato é muito maior que a ligação dos átomos do feixe entre si. Neste caso, no início do crescimento a ligação preferencial entre átomos incidentes e o substrato determina que uma camada seja completamente preenchida antes de formar a camada seguinte. Esta característica faz com que este tipo de crescimento seja conhecido como modo camada-por-camada (*layer-by-layer*). Esse modo de crescimento é ideal

para a construção de heteroestruturas devido à alta uniformidade da superfície formada.

**Modo “step flow” ou “lance-de-escada”** - Este modo de crescimento ocorre quando um substrato cristalino é cortado de modo que o plano da superfície não seja coincidente com os planos atômicos, formando terraços atômicos ou “degraus”. Considerando um substrato deste tipo, se o fluxo de átomos do feixe incidente for pequeno, ou a temperatura do substrato for alta o suficiente para permitir a migração superficial, esses átomos poderão se incorporar à base dos degraus. Ou ainda sob um fluxo oblíquo incorporar-se rente ao espelho de cada degrau.

**Modo Stranski-Krastanov** - Neste modo, forma-se inicialmente uma monocamada ou poucas camadas e, em seguida, começam a se formar ilhas sobre a camada. Este modo de crescimento pode ocorrer devido à alta energia de superfície do substrato o que proporciona inicialmente a formação de camadas. Porém, as primeiras camadas crescem de maneira tensionada gerando acúmulo de energia elástica no filme. Uma forma de minimizar essa energia é através da formação de ilhas.

**Modo Volmer-Weber** - Ou modo em ilhas, ocorre quando a interação entre os átomos ou moléculas no filme são maiores que sua interação com o substrato. Devido à condensação das moléculas adsorvidas ao substrato formam-se sítios de nucleação que tende a formar ilhas. Este modo de crescimento é comum quando se depositam metais sobre isolantes.

**Modo Colunar** - No modo de crescimento por coluna o crescimento inicia com a formação de ilhas e prossegue com a deposição dos átomos preferencialmente sobre as ilhas, favorecendo a formação de colunas. Esse modo de crescimento ocorre com átomos que apresentam baixa mobilidade sobre o substrato.

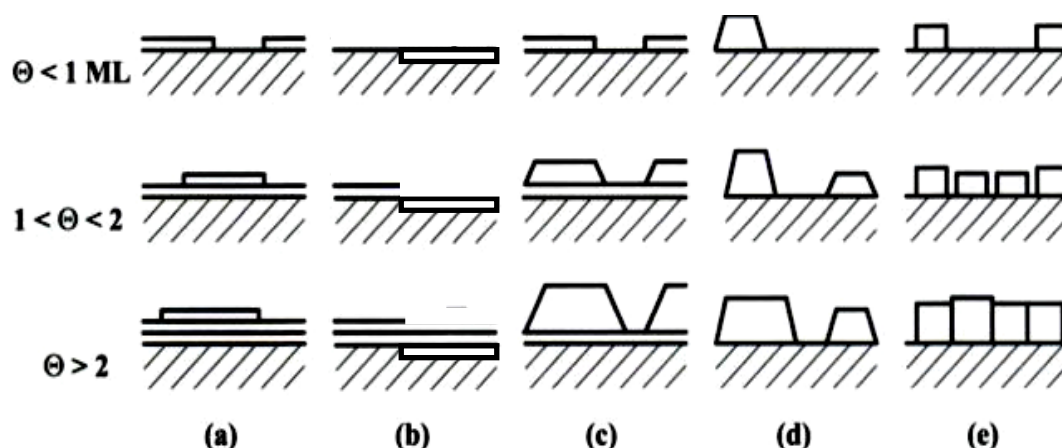


Figura 2.3: Representação dos modos básicos de crescimento epitaxial de filmes finos: (a) Frank-van der Merwe ou camada-a-camada, (b) *step flow* ou *lance-de-escada*, (c) Stranski-Krastanov ou camadas-e-ilhas, (d) Volmer-Weber ou crescimento em ilhas e (e) Colunar. O número de monocamadas dos recobrimentos é representado por  $\Theta$ . Adaptada da Ref. [2.4]

Durante o processo de crescimento de uma camada epitaxial podemos ter um crescimento bidimensional, tridimensional ou intermediário com uma mistura de modos. O monitoramento *in situ* em tempo real dos padrões de difração de RHEED permite avaliar o modo de crescimento do filme.

## 2.2 Difração de Elétrons de Alta Energia Refletidos (RHEED)

O RHEED é uma técnica *in situ* de análise de superfície muito utilizada em sistemas de crescimento UHV. Nesta técnica, um feixe de elétrons com energia entre 5 e 50 keV incide no substrato com um ângulo  $\theta$  inferior a  $3^\circ$  e o padrão de difração gerado pela interação dos elétrons com a superfície da amostra é projetado em uma tela de fósforo, conforme o esquema mostrado na Figura 2.4.

Devido a sua incidência ser rasante a superfície, a informação estrutural contida no padrão de difração RHEED é relativa apenas às primeiras camadas da superfície. Além disso, esta configuração do sistema permite obter a difração de elétrons durante a deposição sem interferir no processo de crescimento.



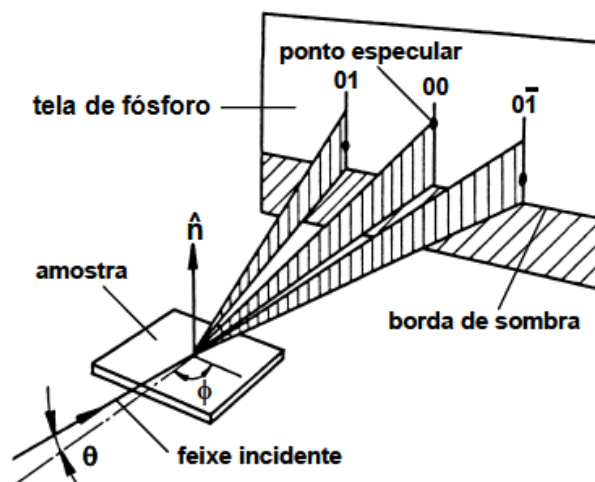


Figura 2.4: Esquema da geometria do RHEED usada para obtenção do padrão de difração com um feixe de elétrons de incidência rasante sobre a superfície plana de uma amostra. Retirada da Ref. [2.5].

A imagem do padrão projetado na tela de fósforo é filmada por uma câmara CCD e as imagens coletadas podem ser utilizadas para análises qualitativas e/ou quantitativas da superfície da amostra. Por exemplo, considerando o espalhamento elástico dos elétrons, após interagirem com a superfície da amostra, é possível obter uma interpretação geométrica dos padrões de difração de RHEED observados. Para que haja espalhamento elástico dos elétrons incidentes os vetores de onda incidente  $\mathbf{k}_i$  e difratado  $\mathbf{k}$  tem que ser iguais em módulo. A esfera imaginária que passa pelo arco formado pelos vetores  $\mathbf{k}_i$  e  $\mathbf{k}$  é denominada esfera de Ewald [2.6]. A Figura 2.5 representa um padrão de RHEED projetado no visor fosforescente segundo a construção de Ewald. A distância entre linhas do padrão de RHEED é inversamente proporcional à distância entre linhas de átomos ou ao parâmetro de rede paralelo à superfície. Logo, é possível determinar os espaçamentos interatômicos do filme depositado. As intersecções entre a esfera de Ewald e a rede recíproca formam os semicírculos conhecidos como zonas de Laue. No esquema da Figura 2.5 é possível observar somente a primeira zona de Laue “L”.

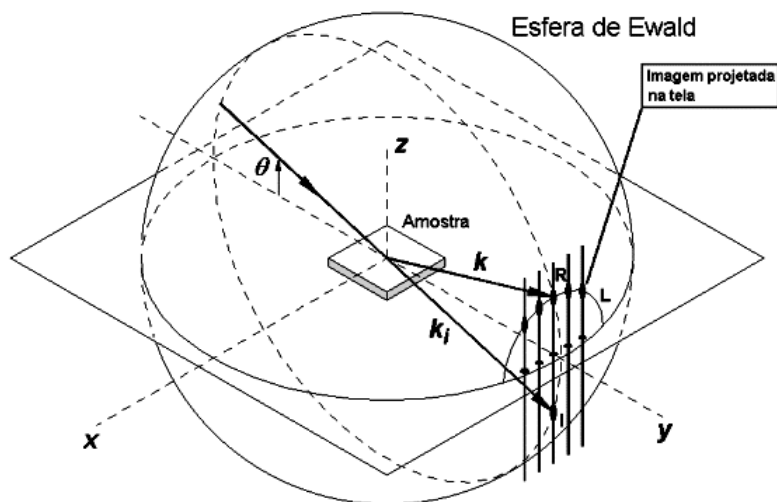


Figura 2.5: Desenho ilustrando a construção de Ewald e a imagem projetada no visor fosforescente da câmara MBE. Retirada da Ref. [2.5].

Neste trabalho as imagens do visor fosforescente são coletadas com uma câmera CCD e gravadas digitalmente para serem analisadas em um programa de análise de imagens (*ImageJ*). Este programa permite determinar a distância entre as raias e pontos difratados e o perfil de intensidade nas imagens dos padrões de RHEED.

Analisando qualitativamente os padrões de difração pode-se obter um grande número de informações a respeito da superfície. O esquema ilustrativo da Figura 2.6 mostra os principais padrões de RHEED obtidos em função da topografia e estrutura da superfície. Como os elétrons têm alta energia, a esfera de Ewald no espaço recíproco é muito grande, comparada ao parâmetro de rede do cristal. Deste modo, ela apenas tangencia as linhas verticais da rede recíproca. Numa situação ideal com um feixe de elétrons monocromático incidindo numa superfície perfeitamente plana teríamos uma figura de difração composta de pontos muito bem definidos. Na prática este padrão de RHEED não ocorre, pois tanto a esfera de Ewald quanto as linhas da rede recíproca tem certa espessura, devido à variação na energia dos elétrons e a imperfeições da superfície. Esta espessura característica faz com que a interseção entre a esfera de Ewald e as linhas da rede recíproca sejam raias verticais alongadas ao invés de pontos. Por isso, o padrão de difração formado na tela de fósforo é, em geral, de linhas perpendiculares à sombra deixada pela superfície do cristal.

Em uma superfície rugosa o feixe de elétrons passa a ser predominantemente transmitido com perda das zonas de Laue características, fazendo com que pontos fixos apareçam na tela. Na análise de um material policristalino verifica-se o padrão de RHEED com semicírculos que não se alteram em diferentes azimutes.

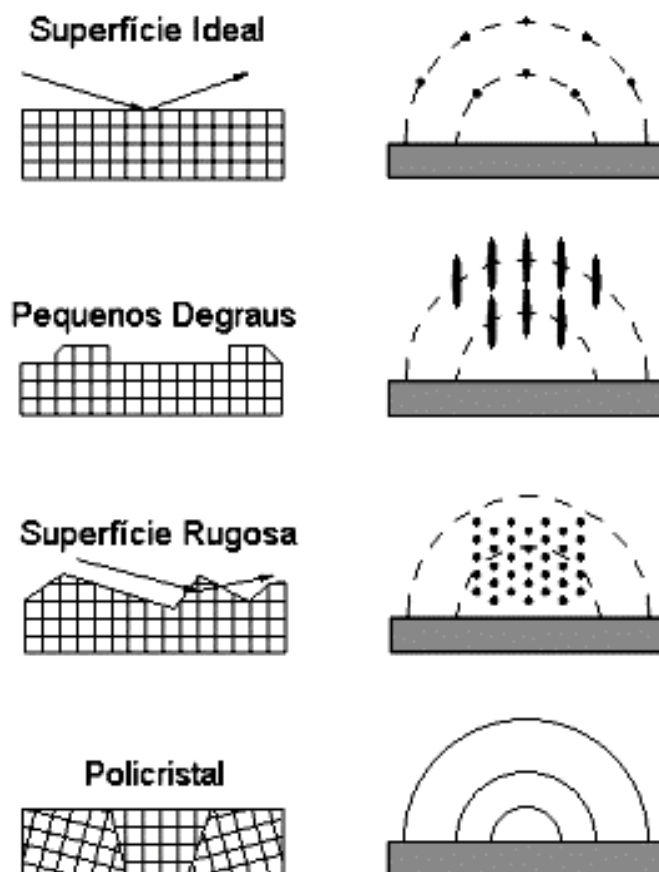


Figura 2.6: Esquema ilustrativo dos principais padrões de RHEED obtidos em função da topografia e estrutura da superfície de um material. Retirada da Ref. [2.5].

A Figura 2.7 apresenta os principais elementos geométricos do experimento necessários para correlacionar o padrão de difração RHEED obtido na tela de fósforo com a estrutura da rede cristalina da amostra. A distância lateral entre as linhas de difração produzidas está diretamente relacionada com a separação lateral dos pontos da rede recíproca. A distância entre uma linha de difração e o centro do padrão de difração ( $D$ ) e a distância entre a tela de fósforo e a amostra ( $L$ ) são geometricamente relacionados por

$$D = L \cdot \tan 2\theta \quad (2.1)$$

A condição para interferência construtiva, segundo a *Lei de Bragg*, é dada por

$$\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (2.2)$$

onde  $d$  é a distância entre planos atômicos e  $\lambda$  é o comprimento de onda do elétron. Como o ângulo  $2\theta$  é muito pequeno podemos obter uma expressão que relaciona a distância entre planos atômicos com a distância entre as linhas de difração no padrão de difração

$$d = \frac{L \cdot \lambda}{D} \quad (2.3)$$

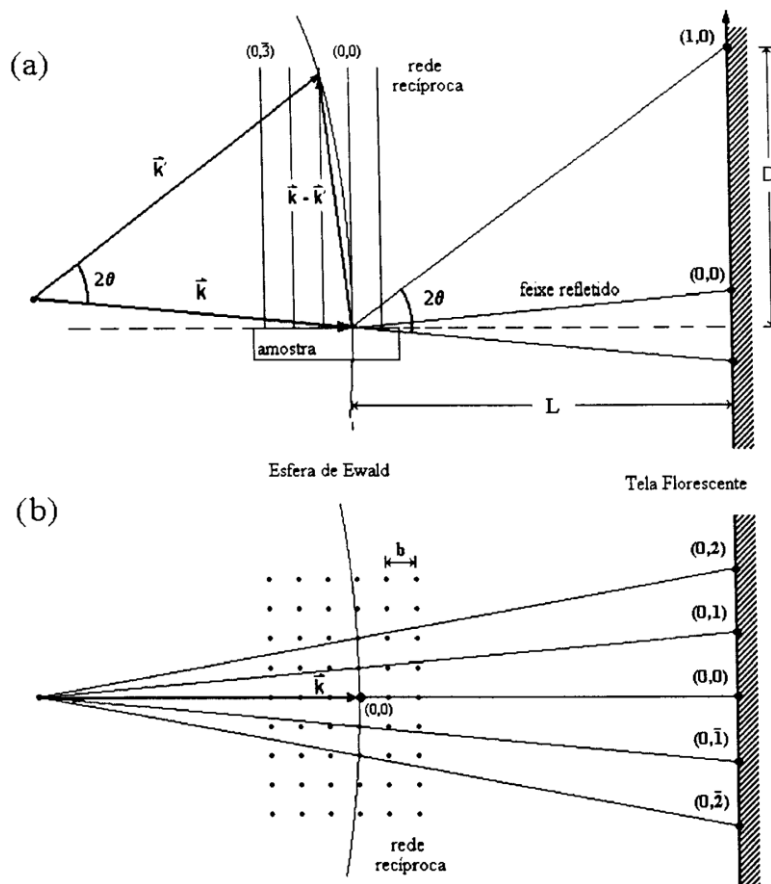


Figura 2.7: Construção no espaço recíproco da Esfera de Ewald para a difração RHEED numa superfície cristalina: (a) visão lateral e (b) visão superior. Retirada da Ref. [2.5].

O sistema RHEED da câmara de crescimento da MBE é composto por um canhão de elétrons de 10 keV (comprimento de onda dos elétrons  $\lambda = 12,3$  pm), corrente de emissão da ordem de 2 mA e tamanho de feixe de aproximadamente  $1 \text{ mm}^2$  sobre a superfície das amostras. Os padrões de difração projetados na tela de fósforo são capturados por uma câmara CCD e digitalizados para análise posterior.

A correta interpretação das imagens do padrão de RHEED é fundamental para determinação precisa dos espaçamentos interplanares  $d$ . Nas imagens obtidas verificou-se que a largura das linhas mostradas no padrão de RHEED varia dificultando a determinação da distância entre as linhas de difração  $D$ . Para diminuir o erro associado à determinação de  $D$  foi utilizado o programa de análise de imagens (*ImageJ*) que permite determinar a distância entre as raia a partir do perfil de intensidade das linhas observadas nos padrões de RHEED. Com o auxílio do programa são medidas as distâncias entre os picos que correspondem a  $D$  em pixels que convertidos em metros são utilizados para calcular os espaçamentos interplanares  $d$  utilizando a Equação 2.3.

A Figura 2.8 mostra um padrão de difração RHEED típico para a superfície do GaAs(111)B, tomado com o feixe de elétrons incidindo ao longo do azimute  $[2\bar{1}\bar{1}]$ , com energia de 10 keV e ângulo de incidência  $\sim 3^\circ$ .

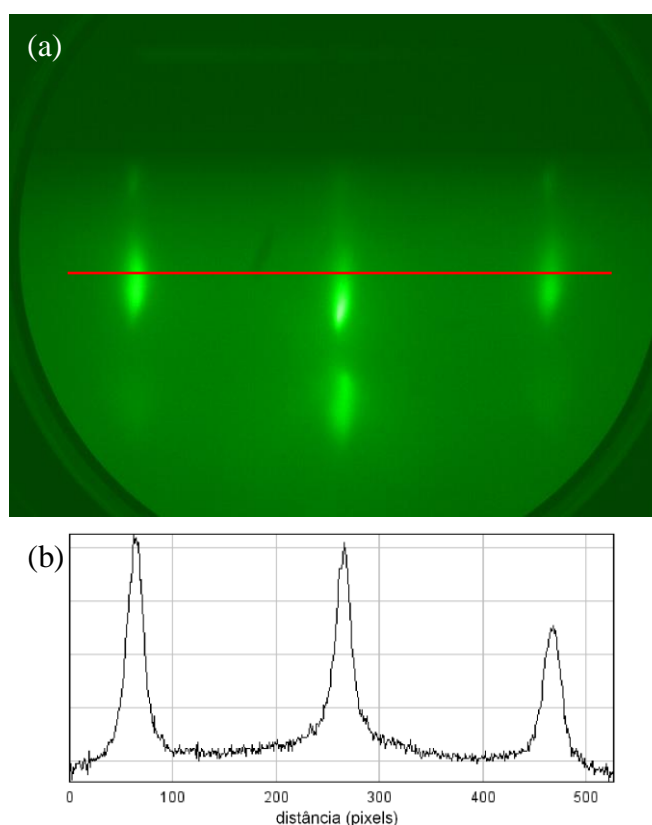


Figura 2.8: (a) Padrão de difração RHEED da superfície limpa do GaAs(111)B, com o feixe incidindo ao longo da direção  $[2\bar{1}\bar{1}]$  ( $E = 10$  keV, ângulo de incidência  $\sim 3^\circ$ ). (b) Perfil de intensidade obtido ao longo da linha horizontal mostrada em (a).

## 2.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Os elétrons emitidos quando uma superfície é excitada por fótons são chamados de fotoelétrons. A espectroscopia desses fotoelétrons refere-se à análise da intensidade de emissão e da discriminação de energia desses fotoelétrons. Os elétrons emitidos mediante excitação por raios X resultam de processos de fotoemissão (XPS) ou de processos de desexcitação não radiativa de um átomo ionizado que emite elétrons por processos de conversão interna Auger (AES – acrônimo da locução inglesa Reflection Auger Electron Spectroscopy).

Nas análises de XPS e de AES, a identificação dos elementos químicos e dos seus estados químicos é realizada a partir das energias cinéticas dos fotoelétrons ejetados. No processo Auger, a energia cinética dos elétrons Auger é aproximadamente igual à diferença entre a energia de um buraco em nível de caroço e os níveis de energia de dois elétrons mais externos envolvidos no processo de relaxação do átomo ionizado.

No processo de fotoemissão, um átomo inicialmente no estado fundamental absorve um fóton de energia  $h\nu$  e emite um elétron de um nível atômico com energia de ligação  $E_B$ . A energia cinética do elétron emitido  $E_K$ , é dada por:

$$E_K = h\nu - E_B - \phi \quad (2.4)$$

onde  $\phi$  representa o custo em energia para o elétron vencer a barreira de potencial da superfície da amostra e ser detectada no espectrômetro (função trabalho do espectrômetro). Os fotoelétrons possuem uma distribuição de energia cinética cujos valores discretos estão relacionados às suas energias de ligação nas camadas eletrônicas do átomo fotoionizado. Essas energias de ligação dos diferentes níveis atômicos são características específicas de cada espécie química. Assim, a espectroscopia dos fotoelétrons fornece uma importante ferramenta para a identificação das espécies atômicas numa superfície. Além disso, uma análise mais rigorosa das intensidades relativas das linhas espectrais, levando em conta os fatores de sensibilidade atômica, permite uma quantificação dessas espécies.

A técnica XPS é extremamente sensível permitindo ainda análises de filmes finos, já que o livre caminho médio de escape  $\lambda$  destes fotoelétrons é muito pequeno ( $<10$  nm), uma vez que a intensidade dos elétrons emitidos a partir de uma profundidade  $d$  de uma amostra uniforme decai exponencialmente, segundo uma relação  $e^{-d/\lambda}$  [2.7].

O processo de fotoemissão de elétrons utilizado para esta análise pode ser descrito de forma bastante simplificada em três etapas. Na primeira etapa ocorre a transferência de energia do fóton de raios X incidente para um elétron ligado a um nível de energia de caroço de um átomo próximo à superfície do material analisado. Se a energia fornecida for suficiente, o elétron se desliga do átomo de origem. Na segunda etapa, este fotoelétron se difunde através do material, atingindo o nível de energia de vácuo. Nessa etapa o fotoelétron interage, elasticamente e inelasticamente, com os átomos da sua vizinhança química no material, produzindo uma cascata de processos que darão origem a uma contribuição de fundo (*background*). Na terceira etapa, o fotoelétron escapa da superfície do material superando o nível de energia de vácuo o que permite a sua detecção.

Os espectros de XPS são formados pela contribuição de vários eventos físicos que definem sua forma característica. Ao analisarmos os fotopicos formados devemos levar em conta a presença de um fundo inelástico no espectro, produzido por elétrons que sofreram perdas de energias ao saírem do material, excitação de plasmons extrínsecos ou intrínsecos, excitações de processos Auger, dentre outros [2.7].

Os fotopicos satélites, devidos às linhas de emissão raios X, podem ser evitados usando um monocromador ou uma radiação monocromática para a fotoexcitação. Porém não há como evitar o *background*, pois a sua formação deve-se aos processos de interação dos fotoelétrons através da amostra.

O espectro de fundo produzido por perdas inelásticas é composto por um espectro contínuo que inicia em energia cinética zero e se estende até uma região de energia equivalente a da fonte de raios X usada para excitação. Os espectros de XPS mostrados são dados em função da energia de ligação dos fotoelétrons coletados que é obtida a partir da energia cinética dos fotoelétrons a partir da subtração da função trabalho do espectrômetro.

Neste trabalho para subtrair *background* na intensidade dos espectros optamos pelo método de Shirley [2.8]. O método de Shirley considera que a intensidade do fundo produzido em um ponto qualquer do espectro é proporcional a intensidade de todos os outros pontos com maior energia cinética, ou menor energia de ligação.

A subtração do *background* nos fotopicos é feita de modo sistemático. Fixamos as mesmas energias de início e fim do fotopico antes e após o depósito das ligas Mn-Ga. A escolha desses valores de energia foi feita em regiões do espectro com intensidades mínimas e consideradas constantes antes e depois do fotopico.

Os níveis de energia de caroço (ou fotopicos de caroço) são níveis de energia discretos e grande parte dos estudos de XPS tem como base a sua análise. O espectro de XPS para um determinado fotopico apresenta uma largura de linha e posição em escala de energia bem definida. Esse fotopico, por possuir forma e energia característica, pode ser utilizado para uma análise qualitativa e quantitativa da composição da amostra, podendo ainda ser utilizado para estudos de estrutura eletrônica.

A estrutura eletrônica de um metal puro em relação ao mesmo metal em uma liga pode mudar em consequência do novo ambiente químico. Essa mudança produz uma nova configuração eletrônica e, consequentemente, um novo potencial que altera as energias dos estados eletrônicos. Essas mudanças podem ser observadas experimentalmente pelos deslocamentos de energias de ligação dos níveis de caroço através de espectros de fotoemissão. Essa observação é feita comparando a energia de ligação do átomo na liga e no metal puro. Este tipo de análise espectral é uma das aplicações fundamentais em estudos com XPS. Willians e Lang [2.9] mostraram que as mudanças na configuração eletrônica que geram os deslocamentos de energia de níveis de caroço e são provenientes da soma de três fatores principais: mudanças de configuração, mudanças de ambiente químico e mudanças no efeito de relaxação.



Neste trabalho as medidas de XPS foram realizadas usando o equipamento ESCA3000 da VG Microtech equipado com fontes de raios X de Mg ( $K_{\alpha} = 1253,6$  eV) e Al ( $K_{\alpha} = 1486,6$  eV) e um analisador de energia hemisférico com uma resolução de 0,8 eV para um ângulo de emissão de 45°.

As análises de XPS ocorrem dentro de uma câmara de ultra alto vácuo (UHV) com pressão menor que  $10^{-9}$  mbar. O software da fabricante (VG Microtech) com os parâmetros do espectrômetro é usado para realizar análises da estequiometria superficial das amostras. A identificação dos níveis de energia dos elementos químicos presentes na amostra é feita com o auxílio do Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy [2.10].

## 2.4 Difração de Raios X (XRD)

A principal aplicação da técnica de difração de raios X (XRD - acrônimo da locução inglesa X-ray Diffraction) refere-se à identificação da estrutura cristalina de compostos que possuam algum grau de ordenamento cristalino. Os raios X têm comprimento de onda compatível com o parâmetro de rede dos materiais cristalinos. Desta forma, um feixe de raios X colimado e monocromatizado sofrerá difração ao incidir no arranjo periódico de átomos de um material cristalino [2.7]. Na Figura 2.9 são mostrados dois planos cristalinos idênticos consecutivos referentes ao alinhamento de átomos de uma estrutura cristalina. As condições para que ocorra a difração de raios X (interferência construtiva ou destrutiva) vão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente. A condição de difração é expressa pela lei de Bragg, que é:

$$2d.\text{sen}\theta = n\lambda \quad (2.5)$$

onde  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente,  $n$  a um número inteiro (ordem de difração),  $d$  à distância interplanar para o conjunto de planos atômicos da estrutura cristalina identificados por  $hkl$  usando nomenclatura de índices de Miller e  $\theta$  ao ângulo de incidência dos raios X,

medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos. Nesse caso, uma reflexão de Bragg com uma dada intensidade difratada poderá ser observada posicionando um detector de raios X no ângulo  $2\theta$  da direção de incidência.

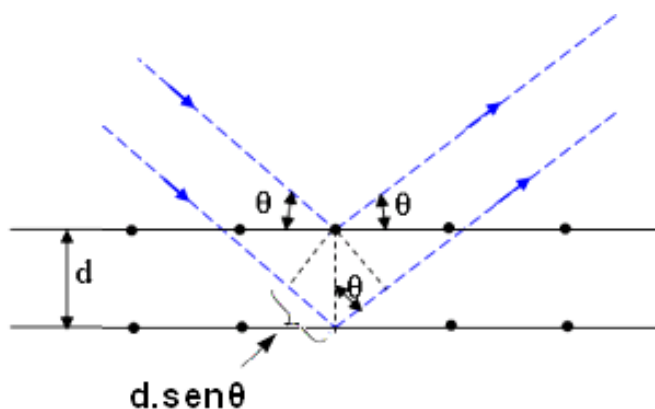


Figura 2.9: Ilustração do processo de difração de raios X num arranjo de átomos.

Para um cristal com estrutura cúbica, as distâncias interplanares  $d$  relacionam-se com o parâmetro de rede  $a$ , através da equação abaixo:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.6)$$

As distâncias interplanares e as intensidades relativas difratadas determinadas pelos fatores de estrutura e de espalhamento atômico são características específicas de cada material cristalino. Estas informações compõem a base de dados utilizada na caracterização de amostras. Um banco de dados contendo informações cristalográficas básicas além de algumas propriedades físicas de compostos cristalinos é mantido e continuamente atualizado pelo ICDD, International Center for Diffraction Data, com sede nos EUA.

#### 2.4.1 Difração de Raios X por Luz Síncrotron

O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), mostrado de forma simplificada na Figura 2.10, é composto de um acelerador de partículas (elétrons) de forma circular que produz radiação síncrotron a partir de um acelerador LINAC de 18 m de comprimento. Inicialmente elétrons são direcionados para uma cavidade de radiofrequência que opera em 476 MHz

com uma energia de 120 MeV, sendo impulsionados em linha reta em uma câmara de ultra alto vácuo ( $10^{-9}$  mbar). Este feixe de elétrons é direcionado a um acelerador circular intermediário chamado Booster de 33 m de perímetro, onde a energia é amplificada. Com o aumento de energia o feixe é direcionado para o acelerador principal que é o anel de armazenamento com 93 m de perímetro, onde o feixe de elétrons com uma corrente de 250 mA atinge uma energia máxima de 1,37 GeV.

No anel de armazenamento com formato poligonal composto por 12 setores lineares interligados por eletroímãs que desviam a trajetória dos elétrons em  $30^\circ$ . A cada mudança de trajetória o elétron libera energia em forma de radiação eletromagnética (luz síncrotron), que é direcionada às diferentes linhas de pesquisa. O LNLS tem atualmente 15 linhas de luz em operação, abrangendo energias que variam poucos eV até algumas dezenas de keV [2.11].

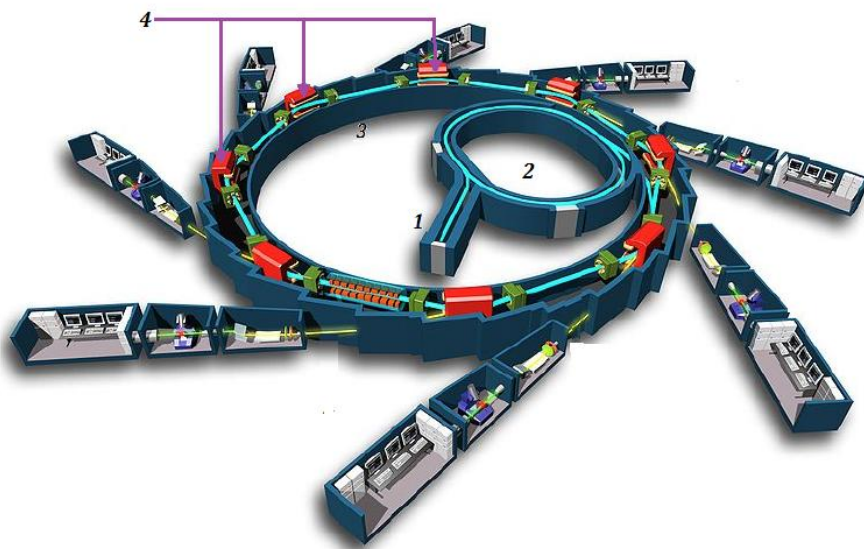


Figura 2.10: Esquema simplificado do Laboratório de Luz Síncrotron composto por um acelerador linear de elétrons (1), o Booster (2), o anel de armazenamento (3), os eletroímãs (4), e tangenciando o anel estão dispostas as linhas de pesquisa.

A Figura 2.11 mostra o difratômetro Huber da linha XPD (acrônimo da locução inglesa X-Ray Powder Diffraction), que é do tipo 4+2 círculos, tendo três graus de liberdade que permitem orientar a amostra ( $\theta, \chi, \Phi$ ) e o quarto é o braço  $2\theta$  onde fixamos o detector. Os outros dois graus de liberdade ( $\theta', 2\theta'$ ) são do sistema de analisadores que é acoplado ao braço  $2\theta$ . Este pode ser operado em diferentes configurações, dependendo do tipo de experimento

realizado, além de possibilitar o acoplamento de equipamentos de controle de temperatura como criostatos e fornos.

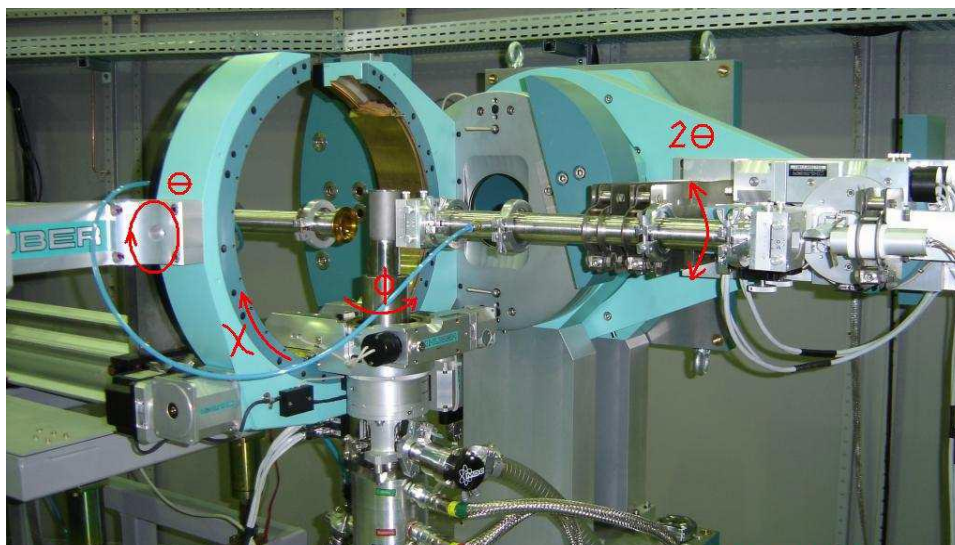


Figura 2.11: Difratorômetro Huber 4+2 círculos da linha XPD do LNLS com a parte superior do arco aberta. Aqui são mostrados, em vermelho, os quatro graus de liberdade ( $\theta$ ,  $\chi$ ,  $\Phi$  e  $2\theta$ ).

A Figura 2.12 mostra uma fotografia do equipamento utilizado. As medidas foram realizadas com a câmara de aquecimento mantida em uma pressão de  $10^{-2}$  Torr. Um termopar, instalado na câmara de vácuo junto ao porta-amostra, mede a temperatura ao mesmo tempo em que um detector registrava o difratograma de raios X na faixa angular desejada.

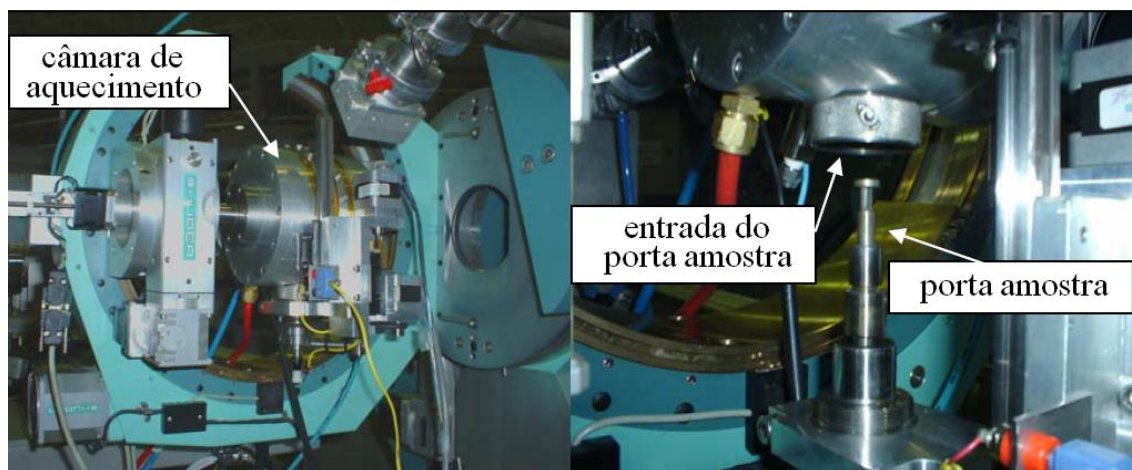


Figura 2.12: Difratorômetro Huber com câmara de aquecimento acoplada.

## 2.5 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Na Microscopia de Força Atômica (AFM – acrônimo da locução inglesa Atomic Force Microscopy), uma sonda (*tip*) extremamente fina varre a superfície da amostra em inspeção. A sonda é montada sobre a extremidade livre de uma haste (*cantilever*). Quando a sonda se aproxima da superfície da amostra, forças de interação sonda-amostra surgem e fazem a haste defletir. Esta deflexão é monitorada por um feixe de laser refletido por uma superfície metalizada, conforme ilustra a Figura 2.13a. O sinal de deflexão da haste é utilizado pelo computador para gerar um mapa da topografia da superfície da amostra. As forças de interação sonda-amostra podem ser atrativas ou repulsivas, dependendo da distância sonda-amostra, conforme mostra a Figura 2.13b. Um sistema piezoelétrico permite o posicionamento da ponta em relação à superfície da amostra.

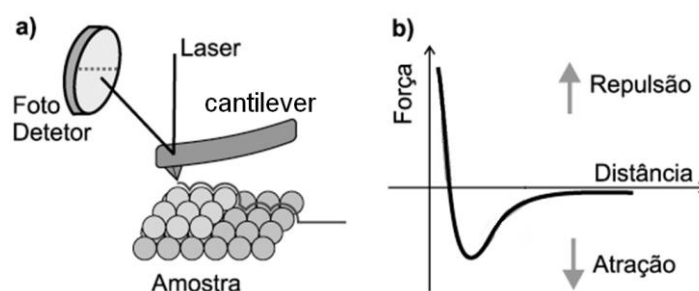


Figura 2.13: (a) Desenho esquemático do princípio de funcionamento do microscópio de força atômica no modo contato. (b) Curva esquemática mostrando a dependência da força de interação sonda-amostra em função da separação entre elas.

Conforme o caráter da interação, atrativo ou repulsivo, pode-se definir alguns modos de operação na técnica de AFM. São eles:

- Não-Contato, onde a interação sonda-amostra é atrativa;
- Contato, com interação repulsiva;
- Contato Intermitente, onde o regime ora é atrativo, ora é repulsivo.

Para gerar imagens da superfície das amostras foi utilizado o microscópio de força atômica Shimadzu modelo SPM-9500J8.

## 2.6 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Na microscopia eletrônica de transmissão (TEM - acrônimo da locução inglesa Transmission Electron Microscopy) um feixe de elétrons é acelerado na direção de uma amostra ultrafina e ao atingi-la terá uma parte de sua intensidade transmitida. Os elétrons transmitidos interagem com a matéria sofrendo espalhamento eletrônico e interferência. Uma imagem é formada a partir da interação dos elétrons transmitidos através da amostra. A imagem é ampliada e focada para uma superfície onde a imagem é formada, tal como uma tela fluorescente, sobre uma camada de película fotográfica, ou pode ser detectada por um sensor, tal como uma câmara CCD. Estes elétrons acelerados com energia da ordem de centenas de kV interagem com a matéria, permitindo resoluções de até 1 Å e análises em regiões restritas a poucos nanômetros.

A difração de elétrons é um fenômeno importante para análise TEM, pois através dos padrões de difração é possível determinar a estrutura cristalina da amostra. O fenômeno de difração que ocorre em materiais cristalinos é consequência de espalhamentos elásticos coerentes, isto é, sem perda de energia nos centros espalhadores. Quando a amostra apresenta difração, o feixe transmitido é mais intenso em posições angulares estabelecidas pela relação de interferência construtiva entre o espaçamento dos planos atômicos e o comprimento de onda do elétron, tal relação é estabelecida pela lei de Bragg.

Existem diversos modos de operação de um microscópio eletrônico de transmissão que são determinados basicamente pelas configurações das lentes, inserção de aberturas e inclinação da amostra. A transmissão e formação de uma primeira imagem intermediária são controladas pelo sistema de lentes e aberturas da condensadora que compõem o TEM. No modo de difração do TEM, seleciona-se apenas uma porção muito pequena da amostra, este modo é chamado difração de elétrons por área selecionada (SAED - acrônimo da locução inglesa Selected Area Electron Diffraction), que permite determinar a estrutura das redes cristalinas e calcular as distâncias interplanares no plano das amostras.

## 2.7 Magnetometria de amostra vibrante (VSM)

A caracterização magnética das amostras foi realizada utilizando o magnetômetro de amostra vibrante (VSM – acrônimo da locução inglesa Vibrating Sample Magnetometer) do sistema de medidas PPMS (acrônimo da locução inglesa Physical Properties Measurement System) Evercool II, fabricado pela Quantum Design, instalado no Laboratório de Caracterização Magnética de Materiais da UFPR.

O PPMS é um sistema integrado de medidas usado na caracterização de materiais em um amplo intervalo de temperaturas e na presença de um campo magnético aplicado. O sistema permite a realização de diferentes tipos de medidas, sendo possível investigar várias propriedades físicas como, por exemplo, resistividade, calor específico e magnetização.

O VSM foi desenvolvido por Simon Foner, em 1959, e é baseado na mudança ocorrida no fluxo magnético de uma bobina quando em sua proximidade se faz vibrar uma amostra que está sob a ação de um campo magnético uniforme aplicado. Essa técnica permite realizar medidas em função do campo magnético, da temperatura e da orientação cristalográfica, sendo assim aplicada em diferentes tipos de materiais magnéticos [2.12]. O princípio básico de operação de um VSM é obtido por uma variação de fluxo magnético ocorrendo indução de uma tensão em bobinas detectoras. O módulo suporte das bobinas detectoras contém um gradiômetro de primeira ordem e um termômetro para o monitoramento da temperatura na amostra. O gradiômetro do VSM PPMS tem uma sensibilidade da ordem de  $10^{-7}$  emu [2.13].

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [2.1] M.A. HERMAN, H. SITTER, *Molecular Beam Epitaxy*, volume 7 of *Springer Series In Materials Science*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1989.
- [2.2] S. MARTINI, *et alli*. *Crescimento epitaxial por feixe molecular: Da física ao dispositivo*. Disponível em [ftp://ftp.usjt.br/pub/revint/49\\_44.pdf](ftp://ftp.usjt.br/pub/revint/49_44.pdf). Acesso em 01 de agosto de 2011.
- [2.3] M. OHRING, *The Materials Science of Thin Films*, A Publication of Academic Press U.S.A., 1991.
- [2.4] M. A. HERMAN, W. RICHTER, H. SITTER, *Epitaxy – Physical Principles and Technical Implementation*, 1 st edn., Springer, Berlin (2004).
- [2.5] C. BOSCHETTI, G. SPRINGHOLZ, *Molecular Beam Epitaxy and in situ Reflection High Energy Electron Diffraction of IV-VI Semiconductor Heterostructures*, PhD dissertation, Johannes Kepler Universität Linz, A-4045 Linz-Auhof (1994). Disponível em: <http://www.las.inpe.br/~cesar/Infrared/rheed.htm>. Acesso em 01 de agosto de 2011.
- [2.6] A. ICHIMIYA, P.I. COHEN, *Reflection High Energy Electron Diffraction*, Cambridge University Press, (2004).
- [2.7] S. HÜFNER, *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*, Springer, 2ed (1996).
- [2.8] D.A. SHIRLEY, *High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold*, Phys. Rev. B, **5**, 4709 (1972).
- [2.9] A.R. WILLIAMS, N.D. LANG, *Core-Level Binding-Energy Shifts in Metals*, Phys. Rev. Lett., **40**, 954, (1978).
- [2.10] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol e K. D. Bomben. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Editora: Physical Electronics, USA.
- [2.11] Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Disponível em: <http://lnls.cnpm.br/beamlines/>. Acesso em 27 de dezembro 2012.
- [2.12] S. FONER, *Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer*. Review of Scientific Instruments, 30(7):548-557 (1959).
- [2.13] Quantum Design Inc. *Physical property measurement system (PPMS): Vibrating sample magnetometer (VSM)*, Manual. Disponível em: <http://www.qdusa.com>. Acesso em 27 de dezembro 2012.



## CAPÍTULO 3

### *Substrato semicondutor do tipo III-V*

Neste capítulo é apresentada uma breve introdução aos semicondutores do tipo III-V e detalhes sobre as diferentes reconstruções possíveis para a superfície do GaAs (111)B utilizado como substrato nesta tese. Também são descritos os processos de preparação do substrato para o depósito heteroepitaxial da liga Mn-Ga e a reconstrução de superfície verificada após a dessorção da camada de óxidos nativa que recobrem os wafers comerciais de GaAs (111)B tipo epi-ready.

#### 3.1 Semicondutores III-V

Os semicondutores do tipo III-V são formados por átomos do grupo III (Al, Ga, In) ligados a átomos do grupo V (N, P, As, Sb). Estes semicondutores cristalizam em baixas temperaturas numa fase estável com estrutura do tipo zinco-blenda (ZB) (esfarelita). Os átomos do grupo V formam uma rede cúbica de face centrada (fcc), o mesmo ocorrendo para os átomos do grupo III. As duas redes se interpõem, com as origens deslocadas de  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  do parâmetro de rede, compondo uma estrutura com célula unitária mostrada na Figura 3.1.

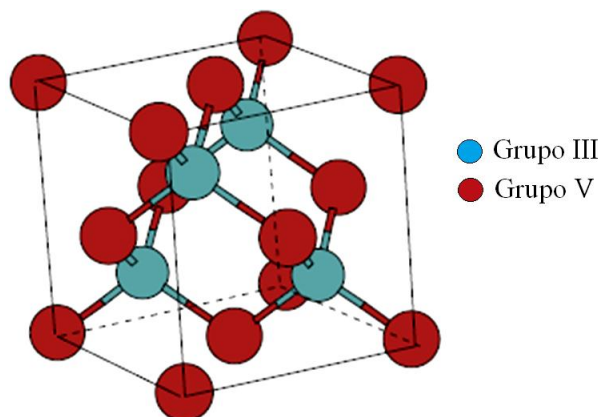


Figura 3.1: Estrutura da célula unitária de um semicondutor do tipo III-V.

Os materiais semicondutores III-V são muito utilizados para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e opto-eletrônicos, sendo possível destacar a ocorrência de uma banda proibida (*band gap*) direta e a possibilidade da formação de ligas com esses materiais que permitem a alteração de suas propriedades físicas. Na Figura 3.2 é possível observar a variação da banda proibida e do parâmetro de rede das ligas de semicondutores III-V.

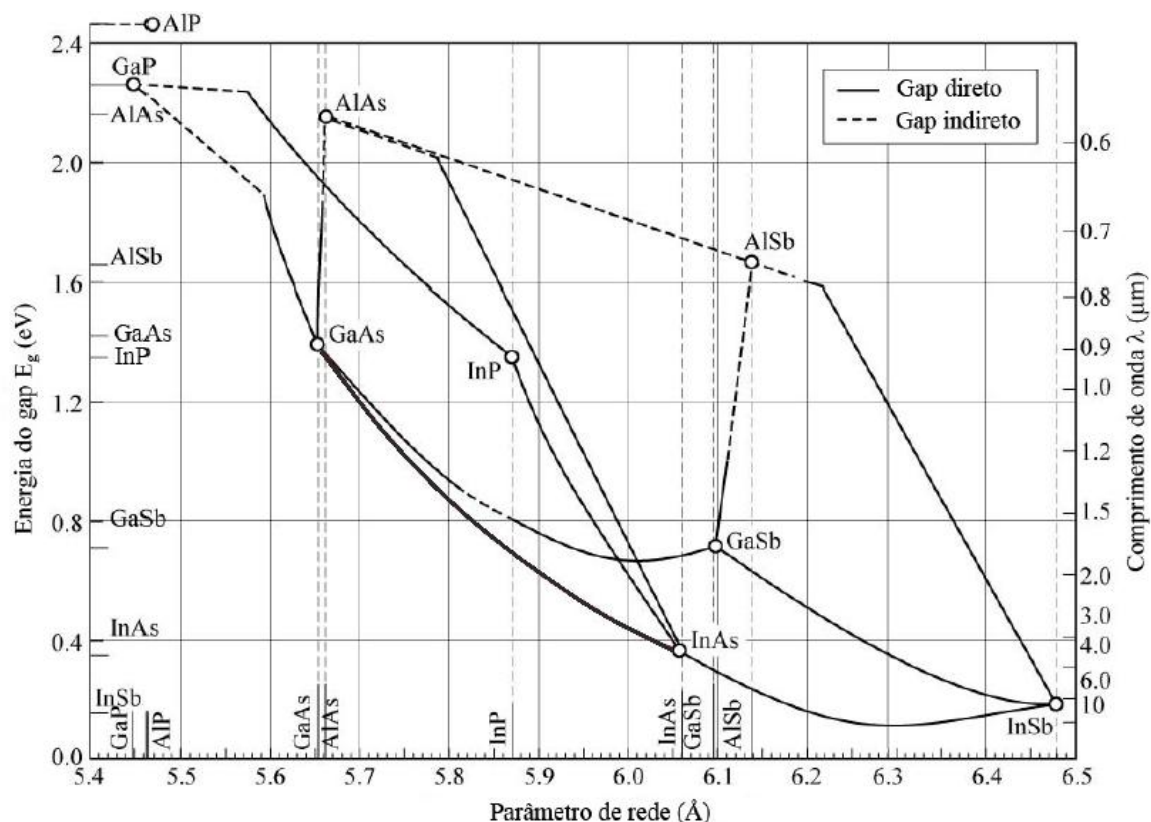


Figura 3.2: Relação entre a energia da banda proibida (*band gap*) e o parâmetro de rede de semicondutores do tipo III-V medidos em temperatura ambiente. Adaptada da Ref. [3.1].

Devido às suas propriedades físicas, o arseneto de gálio (GaAs) é um dos semicondutores mais estudados. Algumas de suas propriedades são superiores às do silício; tais como: banda proibida direta na região do vermelho do espectro visível (1,42 eV em 300K), a alta mobilidade dos portadores de carga ( $8500 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  para elétrons e  $400 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  para buracos em 300 K) e uma alta tensão de ruptura ( $4 \times 10^5 \text{ V/cm}$ ) [3.2].

O desenvolvimento de dispositivos de alta qualidade, obtidos a partir do depósito de filmes finos sobre substratos semicondutores, depende da formação da interface e dos mecanismos de crescimento.

A ligação química entre os elementos destes semicondutores é parcialmente iônica, devido à diferença de eletronegatividade. No GaAs, o tipo de orbital dos átomos é híbrido  $sp^3$ , mas o compartilhamento dos elétrons da camada de valência entre Ga ( $3e^-$ ) e As ( $5e^-$ ) representa o caráter parcialmente iônico das ligações.

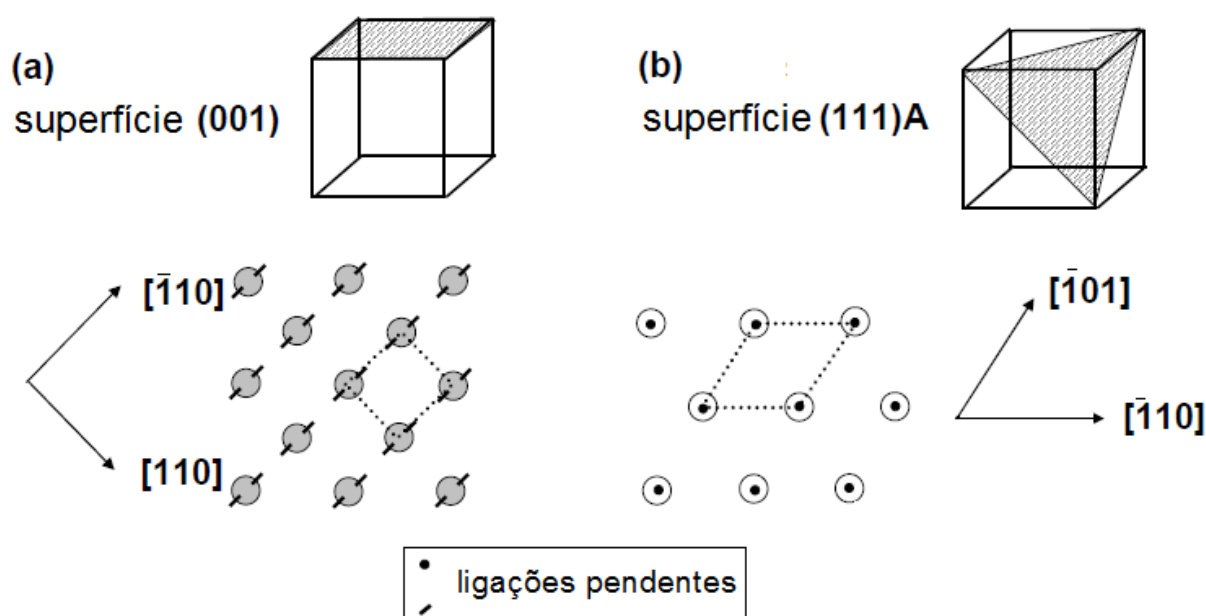


Figura 3.3: (a) Superfície (001) e (b) Superfície (111) de um semicondutor do tipo III-V.

Uma superfície plana representa um defeito na estrutura cristalográfica, a ausência de vizinhos mais próximos deixa átomos superficiais com ligações pendentes (*dangling bonds*). A superfície (001), mostrada na Figura 3.3a, pode ser formada a partir de átomos de qualquer um dos grupos III ou V, numa estrutura de superfície quadrada orientada ao longo das direções  $[110]$  e  $[\bar{1}10]$ . Na superfície (001) as camadas terminadas por átomos do grupo III ou V têm duas ligações pendentes por átomo de superfície, logo são aproximadamente equivalentes em termos de estabilidade. Dependendo das condições de recozimento e considerando a menor temperatura de sublimação de elementos do grupo V, a superfície (001), na ausência de fluxo de elementos do grupo V, tende a ser terminada por átomos do grupo III.

A superfície (111), mostrada na Figura 3.3b, da mesma forma que a superfície (001), tem planos com uma única espécie de átomos. Porém, dependendo da orientação da superfície, há uma mudança na configuração das ligações. Para as superfícies (111), os átomos do grupo III têm apenas uma ligação pendente, enquanto que o grupo V tem três. Como resultado a superfície (111), chamada de (111)A, é normalmente terminada por átomos do grupo III, devido à minimização de ligações pendentes. A superfície  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ , chamada de (111)B, é terminada por átomos do grupo V, pois nesta superfície são os átomos do grupo V que têm apenas uma ligação pendente.

A Figura 3.4 mostra a relação entre os planos cristalográficos de um cristal de GaAs. É possível observar que para o plano (111)B os átomos de As da superfície têm três ligações de volta (*back-bonds*) ao cristal massivo (*bulk*), enquanto para os átomos Ga apenas uma ligação de volta existe. O caso inverso ocorre na superfície (111)A. Para os planos equivalentes (100) e  $(\bar{1}00)$  os átomos de Ga da superfície e de As tem cada um duas ligações de volta ao cristal massivo.

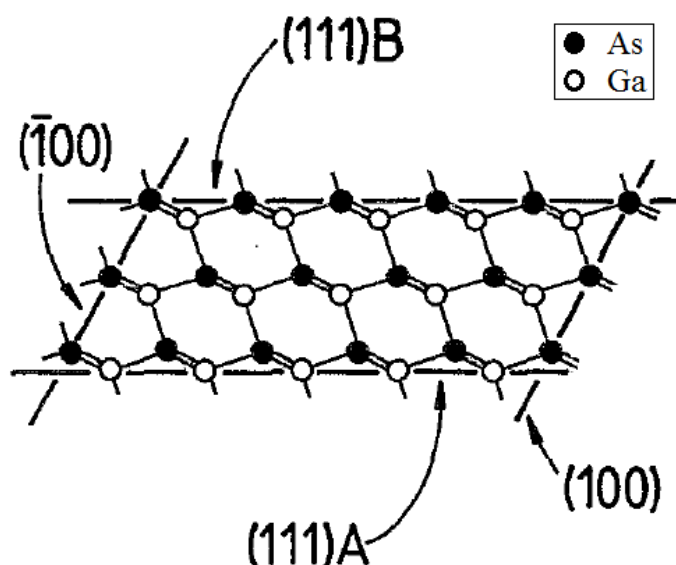


Figura 3.4: Ilustração da relação entre os planos cristalográficos (111)A, (111)B e (100) de um cristal de GaAs. Os círculos abertos e fechados representam, respectivamente, os átomos de Ga e As. Adaptada da Ref. [3.3].

O semiconductor utilizado nesta Tese é um substrato comercial de GaAs(111)B tipo *epi-ready* fornecido pela empresa AXT.

### 3.2 Reconstruções da superfície do GaAs(111)B

A superfície de GaAs(111)B não é uma superfície ideal e contém uma densidade elevada de ligações pendentes. Assim, o arranjo atômico da superfície não é igual ao apresentado pelo material massivo. Para minimizar a energia da superfície ocorre uma diminuição no número de ligações atômicas pendentes e os átomos superficiais se reorganizam gerando um fenômeno chamado de reconstrução superficial. Normalmente, a energia da superfície do GaAs é minimizada através do preenchimento das ligações pendentes com átomos de As. Este processo pode ser alterado pela estequiometria da superfície que pode não ter um número igual de átomos de Ga e As. Isto é especialmente verificado nas superfícies polares de GaAs, como em orientações (001) e {111}, que ocorrem naturalmente em camadas completas (ou bicamadas) de cada elemento. Nestes casos, as alterações da superfície dependem da temperatura, pois sua estequiometria varia devido à taxa mais elevada de dessorção de As em relação ao Ga [3.4].

Análises de RHEED e STM (acrônimo da locução inglesa Scanning Tunnelling Microscope) mapearam as principais reconstruções da superfície do GaAs(111)B [3.3-3.14]. Foram identificadas as transições de fases em condições estáticas e analisada a influência da temperatura do substrato e do fluxo incidente de As para o processo de reconstrução da superfície. Foram identificadas para superfície GaAs(111)B as reconstruções  $(2 \times 2)$ ,  $(1 \times 1)_{LT}$ ,  $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$  e  $(1 \times 1)_{HT}$ .

Dentre os trabalhos sobre as reconstruções da superfície do GaAs(111)B, destacam-se os estudos realizados por Woolf *et al.* [3.3,3.6] em condições estáticas. Esta superfície foi estudada para uma grande variedade de fluxos de  $As_4$ , em uma ampla gama de temperaturas que variam de 400 °C a 700 °C. Foram descritas na superfície do GaAs(111)B três transições em condições estáticas:

$$(2 \times 2) \longleftrightarrow (1 \times 1)_{LT} \longleftrightarrow (\sqrt{19} \times \sqrt{19}) \longleftrightarrow (1 \times 1)_{HT}$$

As duas fases  $(1 \times 1)$  da superfície foram rotuladas como  $(1 \times 1)_{HT}$  e  $(1 \times 1)_{LT}$  e representam, respectivamente, alta temperatura e baixa temperatura de uma reconstrução  $(1 \times 1)$ . A fase HT em relação à LT apresenta uma maior adsorção de Ga que formam decorações peculiares na superfície [3.3].

As reconstruções  $(2 \times 2)$  e  $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$  em GaAs(111)B foram primeiramente relatadas por Cho [3.5]. O padrão de RHEED de uma reconstrução  $(2 \times 2)$  apresenta uma linha intermediária de menor intensidade interposta entre linhas mais intensas, tanto para o feixe de elétrons incidindo ao longo do azimute  $\langle 110 \rangle$  quanto para o  $\langle 112 \rangle$ .

Observações da reconstrução  $(2 \times 2)$  por microscopia de tunelamento (STM) feitas por Biegelsen *et al.* [3.9] levaram a um modelo de reconstrução a partir de trímeros de As adsorvidos na superfície. A Figura 3.5 mostra a estrutura atômica da superfície (111)B do GaAs sem reconstrução e a reconstrução  $(2 \times 2)$ , modelo trímeros de As.

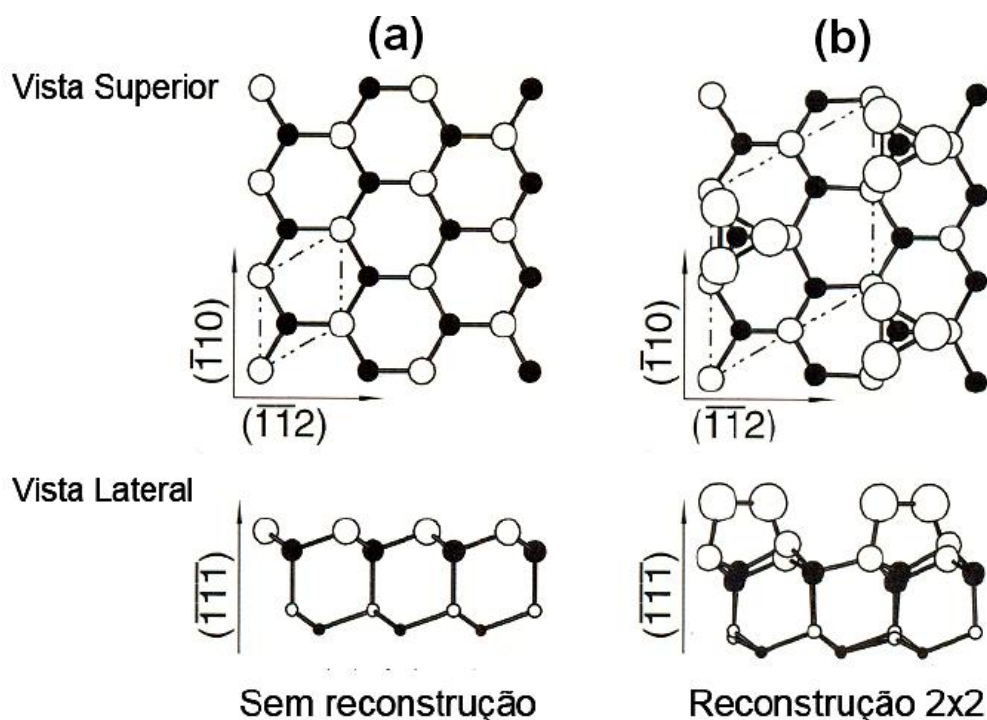


Figura 3.5: (a) Estrutura atômica da superfície (111)B do GaAs sem reconstrução e (b) reconstrução  $2 \times 2$  conforme modelo de trímeros de As. Os círculos abertos maiores representam os átomos de As adsorvidos na superfície, os círculos abertos menores representam a primeira camada de átomos de As e os círculos fechados representam a segunda camada de átomos de Ga. Adaptada da Ref. [3.16].

As reconstruções da superfície do GaAs (111)B mostraram-se dependentes da temperatura do substrato e do fluxo de As sobre a amostra. Quando o GaAs(111)B é mantido a temperaturas mais baixas sob um fluxo de As a reconstrução  $(2 \times 2)$  é a mais estável. Quando a temperatura do substrato é aumentada e diminuindo a oferta de As na superfície do GaAs aparece uma reconstrução  $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$  com a superfície estabilizada em Ga.

Woolf *et al.* [3.3] descreveram a reconstrução  $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$  como estabilizada em Ga (Ga-stabilized) e a  $(1 \times 1)_{HT}$  rica em Ga (Ga-rich). O padrão de RHEED para reconstrução  $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$  é composto de sete linhas adicionais que se encontram entre as linhas correspondentes as observadas no padrão obtido sob o azimute  $\langle 112 \rangle$  e quatro para o azimute  $\langle 110 \rangle$ . Este diagrama corresponde a uma célula de superfície composta de vetores unitários multiplicados por  $\sqrt{19}$  e girados de  $23,4^\circ$  em relação ao volume. A Figura 3.6 mostra a relação entre o padrão de RHEED e o plano correspondente da rede recíproca.

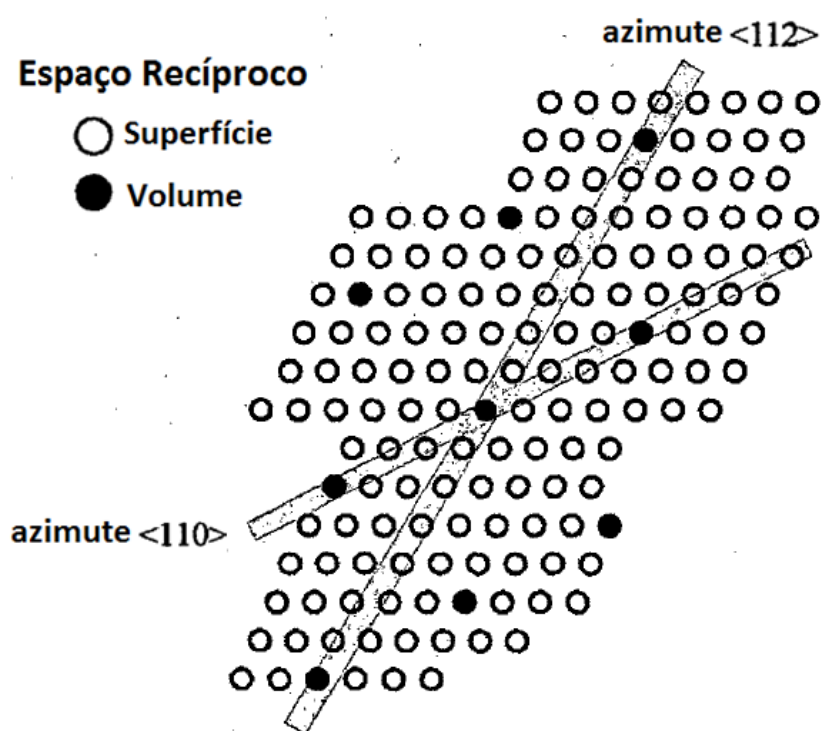


Figura 3.6: Ilustração mostrando a relação entre padrões de RHEED característicos da reconstrução  $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$  e o plano correspondente da rede recíproca. Adaptada da Ref. [3.5].



Observações da reconstrução ( $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ ) por microscopia de tunelamento (STM) feitas por Biegelsen *et al.* [3.9] levaram a um modelo de reconstrução a partir de anéis hexagonais. A Figura 3.7 mostra o modelo de anéis hexagonais para a reconstrução ( $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ ).

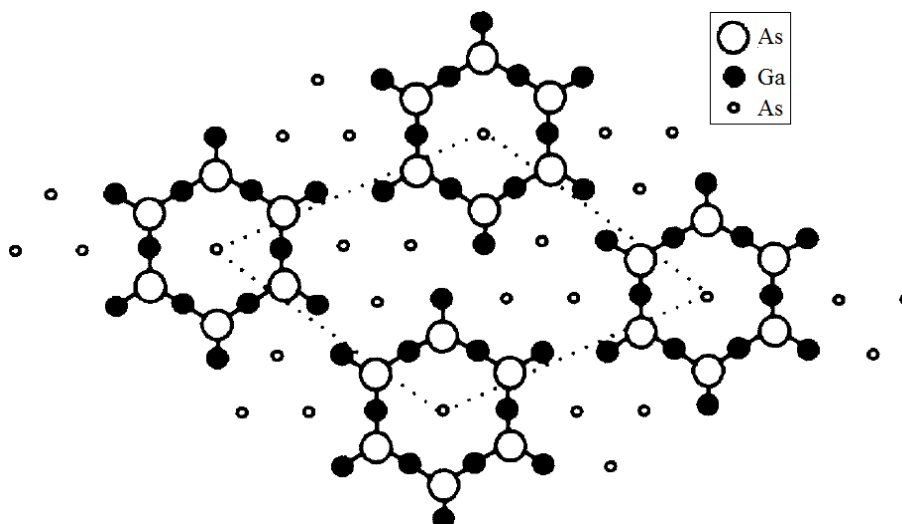


Figura 3.7: Ilustração da estrutura da reconstrução  $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$  da superfície do GaAs(111)B, conforme o modelo de anéis hexagonais. Os círculos abertos maiores representam os átomos da primeira camada de átomos de As, os círculos fechados representam a segunda camada de átomos de Ga e os círculos abertos menores representam a terceira camada de átomos de As. Adaptada da Ref. [3.9].

O estudo realizado por Biegelsen *et al.* [3.9] comprovou que diminuindo a oferta de As na superfície do substrato, é possível que os átomos de Ga superficiais migrem pela superfície, incorporando-se a rede para formar as estruturas hexagonais estruturais mostradas na Figura 3.7.

A reconstrução  $(1 \times 1)_{HT}$  rica em Ga relatada por Woolf *et al.* [3.3] foi descrita a partir de uma transição da superfície reconstruída ( $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ ) estabilizada em Ga, para uma  $(1 \times 1)$  devido a um aumento na temperatura do substrato GaAs(111)B e a diminuição na oferta de As. Woolf *et al.* [3.3] relatam também que durante a dessorção térmica da camada de óxido da superfície do GaAs(111)B um intenso padrão de RHEED  $(1 \times 1)$  pode ser observado.

Chen *et al.* [3.6] relataram a existência de uma reconstrução  $(1 \times 1)_{LT}$  que só ocorre em uma faixa estreita de temperatura entre as duas reconstruções mais estáveis correspondentes a  $(2 \times 2)$  e a  $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ . A reconstrução  $(1 \times 1)_{LT}$  resulta da coexistência das estruturas  $(2 \times 2)$  e  $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ , ao invés de ter uma estrutura



distinta. Esse comportamento é coerente com um sistema cineticamente limitado, dominado pela oferta de As adsorvido para a superfície [3.6].

A Figura 3.8 mostra os mapas estáticos das reconstruções conhecidas da superfície de GaAs (111)B [3.7]. Esses diagramas foram construídos utilizando a técnica de RHEED. Para a superfície GaAs (111)B foram observadas transições partindo de uma reconstrução  $(2 \times 2)$ , evoluindo para uma  $(1 \times 1)_{LT}$ , passando para uma  $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$  e finalmente uma reconstrução  $(1 \times 1)_{HT}$ .

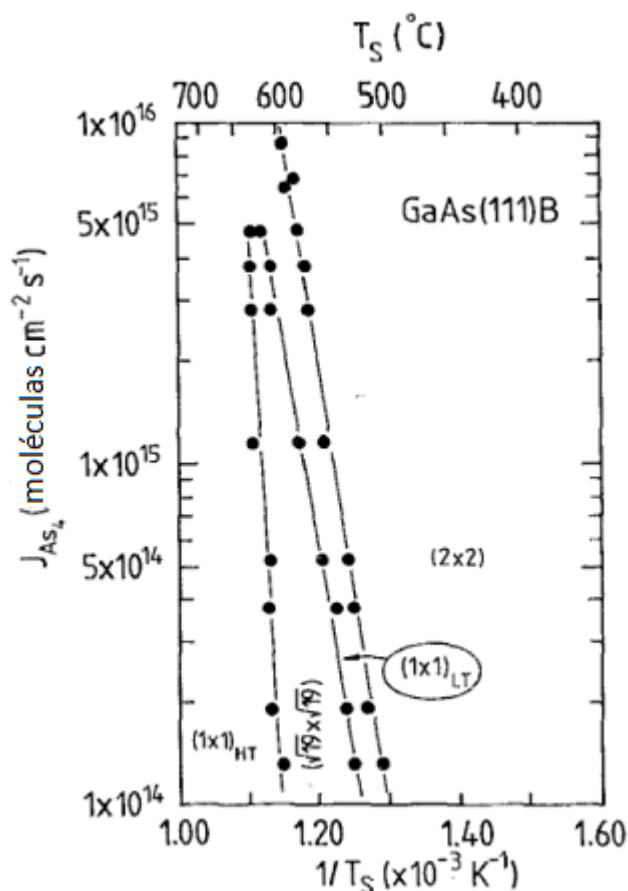


Figura 3.8: Mapas estáticos das reconstruções da superfície do GaAs (111)B. Adaptada da Ref. [3.7].

A Figura 3.9 mostra uma série de imagens de padrão de RHEED obtidas em diferentes temperaturas de substrato que mostram quatro das fases estáticas da superfície do GaAs (111) B reconstruída:  $(2 \times 2)$ ,  $(1 \times 1)_{LT}$ ,  $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$  e  $(1 \times 1)_{HT}$ .

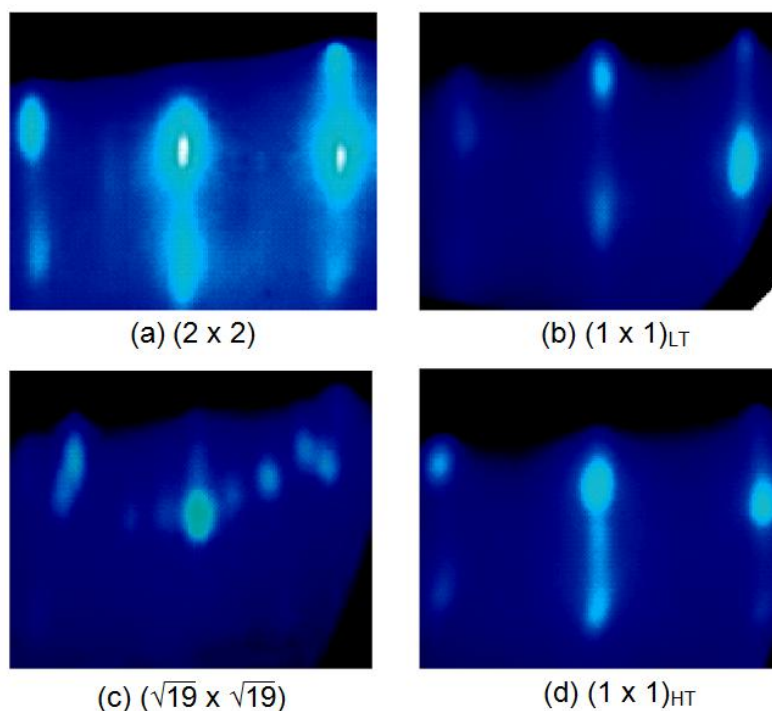
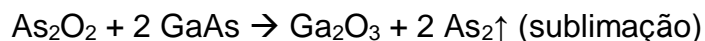


Figura 3.9: Padrões de RHEED exibindo diferentes reconstruções da superfície GaAs (111)B. Retirada da Ref. [3.8].

### 3.3 Preparação do substrato

Antes do depósito da liga Mn-Ga, o substrato GaAs (111)B precisa ser adequadamente preparado para que sejam eliminados os óxidos nativos e o carbono presente na superfície devido a exposição das amostras ao ar. Isto é conseguido através de uma dessorção térmica. Devido ao elevado ponto de fusão de GaAs (1240 °C), este material pode ser aquecido à temperatura superior a de dessorção dos óxidos nativos.

Uma camada fina com espessura inferior a 4 nm de óxidos mistos de As e Ga voláteis recobrem os *wafers* comerciais de GaAs (111)B tipo *epi-ready*. A composição média dessa camada de óxido amorfa possui razões atômicas Ga/O e As/O da ordem de 0,75. Predominam nessa camada óxida amorfa os óxidos  $Ga_2O_3$  e  $As_2O_3$  [3.15]. O processo de sublimação por dessorção térmica é em geral descrito pelas equações:



A primeira reação é estabelecida a partir de aproximadamente 300 °C, enquanto a segunda a ocorre a partir de aproximadamente 500 °C. Como a dissociação do GaAs através de reação  $4 \text{GaAs} \rightarrow 4 \text{Ga} + 2 \text{As}_2$  (ou  $\text{As}_4$ ) começa a ocorrer a partir de 580 °C, é importante monitorar o processo de dessorção para evitar a degradação da superfície de GaAs.

O processo completo de preparação das amostras consiste em:

1º) Limpar o porta-substratos do tipo monobloco de molibdênio (*moly-block*) utilizado no sistema MBE. A limpeza desse porta-substratos é feita através da sua imersão em uma solução de 99% de etanol e 1% de bromo, onde é deixado por 10 minutos em banho de ultra-som para retirar eventuais impurezas e resíduos;

2º) Clivar o wafer comercial em pedaços de aproximadamente 1 cm<sup>2</sup>;

3º) Fazer a adesão do substrato clivado sobre o porta-substrato usando esferas (milimétricas) de índio que são fundidas sobre uma placa de aquecimento;

4º) O porta-substrato é colocado na câmara de carregamento do sistema MBE, onde é desgaseificado em ambiente de alto vácuo por cerca de 10 horas;

5º) O porta-substrato é transferido até o braço manipulador da câmara de crescimento do MBE por meio de transferidores lineares em ambiente de ultra-alto vácuo.

O porta-substrato fixo no porta-amostra na extremidade do braço manipulador da câmara de crescimento da MBE é aquecido por um resistor de tântalo que é posicionado na parte traseira do porta-substrato. O substrato é então aquecido até aproximadamente 500 °C mediante uma rampa de temperatura de 10 °C por minuto para iniciar a dessorção térmica da camada de óxidos presente na superfície do substrato de GaAs. A etapa final de remoção da camada de óxidos ocorre entre 500 °C e 580 °C, sob uma rampa de cerca de 4 °C a cada minuto.

O processo de dessorção é monitorado pela técnica de RHEED realizada *in situ* e em tempo real. Ela permite avaliar a remoção da camada de óxidos e a reconstrução da superfície do substrato.

### 3.3.1 Análise das imagens do padrão de RHEED

O processo de dessorção da camada de óxidos é feito de forma gradativa para evitar a degradação da superfície do GaAs por dissociação. Quando a temperatura da amostra se aproxima da temperatura de remoção dos óxidos, é possível observar a evolução do padrão de RHEED. Na Figura 3.10 podemos observar as imagens de padrões de RHEED coletadas pela câmara CCD com o feixe de elétrons orientado ao longo do azimute  $[0\bar{1}1]$  do substrato de GaAs. Quando a temperatura da amostra atinge 500 °C é possível observar na Figura 3.10(a) uma tênue linha no centro da imagem, indicando o início do processo de dessorção da camada de óxidos. Seguindo a rampa de aquecimento observou-se uma evolução do padrão de RHEED. A Figura 3.10(b) mostra um padrão de RHEED quando a amostra atinge 580 °C. É possível observar a formação de raias, porém ainda com um fundo um difuso na imagem característica da superfície não cristalina e rugosa dos óxidos superficiais. De modo a promover que os óxidos sejam removidos adequadamente, a amostra é mantida a 580 °C por 10 minutos. Na Figura 3.10(c) é possível observar que as linhas estão mais nítidas caracterizando uma superfície livre de óxidos, o que é confirmado por análises de XPS. No entanto, as linhas descontínuas desse diagrama de RHEED indicam que o processo de dessorção induz a formação de poços rasos em uma superfície com degraus e terraços atômicos. Uma superfície livre desses poços apresentaria linhas contínuas. Visando estabilizar a superfície a temperatura é diminuída até que a amostra atinja 150 °C. Então, o sistema de aquecimento do porta-amostra é desligado. A Figura 3.10(d) mostra o padrão de RHEED quando a amostra atinge a temperatura ambiente (25 °C). Podemos observar que houve pouca variação do padrão de RHEED quando comparado a Figura 3.10(c), indicando que a superfície reconstruída em 580 °C se mantém estável a 25 °C.

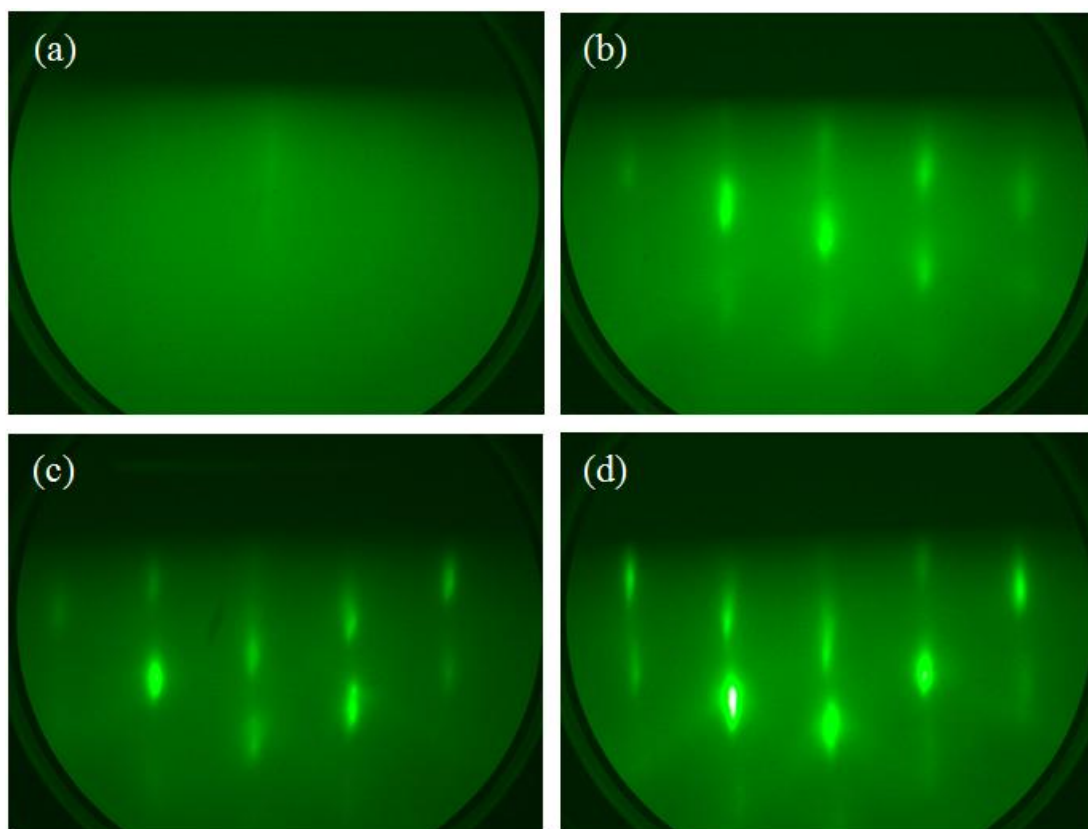


Figura 3.10: Evolução do padrão de RHEED de uma superfície do GaAs(111)B durante o processo de remoção de óxidos nativos: (a)  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (b)  $T = 580\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (c)  $T = 580\text{ }^{\circ}\text{C}$  após 10 min de recozimento; (d)  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Feixe de elétrons incide ao longo do azimute  $[0\bar{1}1]$ .

A Figura 3.11 mostra imagens do padrão de RHEED com o feixe de elétrons orientado ao longo dos azimutes  $[0\bar{1}1]$  e  $[2\bar{1}\bar{1}]$ . A ausência de linhas intermediárias entre as linhas  $(0,-2)$ ,  $(0,-1)$ ,  $(0,0)$ ,  $(0,1)$  e  $(0,2)$  na direção  $[0\bar{1}1]$  e  $(0,-1)$ ,  $(0,0)$  e  $(0,1)$  na direção  $[2\bar{1}\bar{1}]$  para os padrões RHEED observados nas Figuras 3.11 (a) e (b) descarta existência das reconstruções do tipo  $(2 \times 2)$  ou  $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ . Isso sugere claramente uma reconstrução  $(1 \times 1)$ . As duas superfícies GaAs (111)B reconstruídas  $(1 \times 1)$ , denominadas HT e LT, se diferenciam quanto ao maior ou menor recobrimento de As quimissorvido na superfície.

Como já relatado, a reconstrução  $(1 \times 1)_{\text{LT}}$  só ocorre em uma faixa estreita de temperatura entre as reconstruções  $(2 \times 2)$  e  $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$  e sob um fluxo de As. Como o processo de dessorção dos óxidos nativos foi realizado sem fluxo de As ( $\text{As}_2$  ou  $\text{As}_4$ ) é esperado que a superfície preparada em  $580\text{ }^{\circ}\text{C}$  apresente um baixo nível de recobrimento de As sobre a superfície. Consideramos então que as Figuras 3.11 (a) e (b) revelam uma reconstrução  $(1 \times 1)_{\text{HT}}$  que foi descrita por Woolf *et al.* [3.3] como uma

transição da superfície reconstruída ( $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ ) para uma  $(1 \times 1)$  devido a um aumento na temperatura do substrato GaAs(111)B e a diminuição na oferta de As.

Reproduzimos, portanto, o resultado obtido por Woolf *et al.* [3.3] que relataram que durante a dessorção térmica da camada de óxido da superfície do GaAs(111)B um intenso padrão de RHEED  $(1 \times 1)$  foi observado.

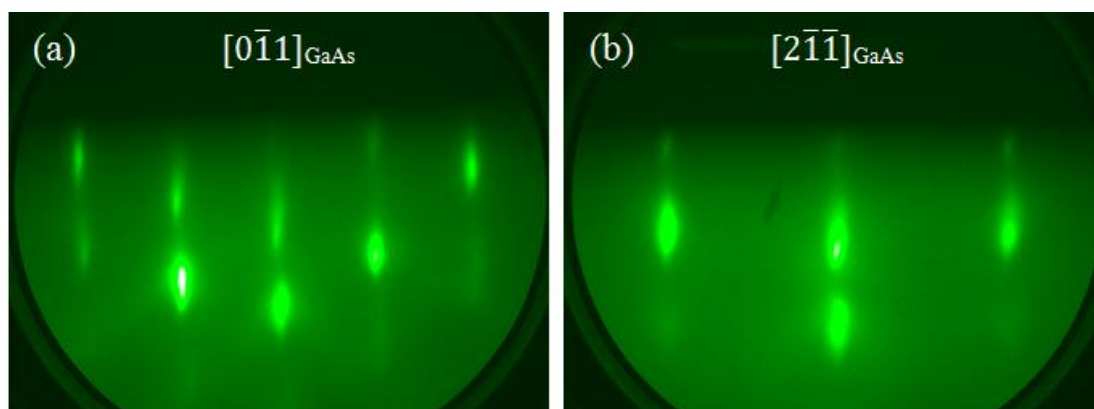


Figura 3.11: Padrões de RHEED da uma superfície GaAs(111)B estabilizada após a dessorção da camada de óxidos à 580 °C, revelando uma reconstrução  $(1 \times 1)_{HT}$ .

Na Figura 3.12 podemos observar o padrão de RHEED com o feixe de elétrons orientado ao longo do azimute  $[3\bar{2}\bar{1}]$  que é uma orientação intermediária as direções  $[0\bar{1}1]$  e  $[2\bar{1}\bar{1}]$ . Essa direção está localizada a aproximadamente  $11^\circ$  da direção  $[2\bar{1}\bar{1}]$ . Devido ao distanciamento entre as linhas  $(0,0)$ ,  $(0,1)$  e  $(0,-1)$  não é possível enquadrar estas linhas na mesma imagem. Foram registradas duas imagens, a Figura 3.12(a) contendo as linhas  $(0,0)$ ,  $(0,-1)$  e a Figura 3.12(b) contendo as linhas  $(0,0)$ ,  $(0,1)$ . Nas Figuras 3.12(a) e (b) podemos verificar que não existem linhas intermediárias entre as linhas  $(0,-1)$ ,  $(0,0)$  e  $(0,1)$ . A ausência de linhas intermediárias no padrão de RHEED da Figura 3.12 reforça a existência de uma reconstrução  $(1 \times 1)$  na superfície do substrato após a dessorção da camada de óxidos nativos.

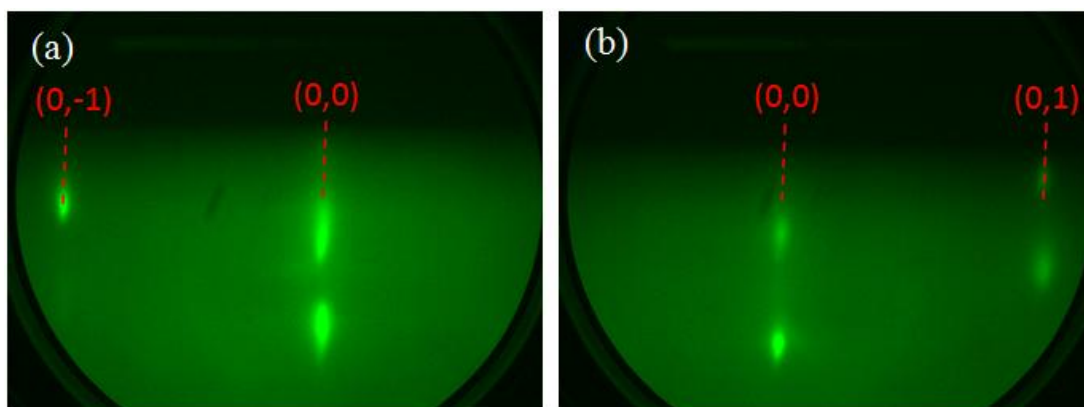


Figura 3.12: Padrões de RHEED da superfície GaAs(111)B estabilizada após a dessorção da camada de óxidos à 580 °C, com feixe de elétrons incidindo ao longo do azimute  $[\bar{3}2\bar{1}]$ .

Os procedimentos descritos para preparação do substrato foram aplicados em todas as amostras produzidas neste trabalho. Os resultados obtidos utilizando estes procedimentos foram os mesmos para todos os substratos. Observamos que no processo de dessorção da camada de óxidos nativos do GaAs(111)B realizados em 580 °C e sem fluxo de As, leva a um baixo recobrimento de As sobre a superfície, o que estabiliza a superfície numa reconstrução conhecida como  $(1 \times 1)_{\text{HT}}$ . Nossos resultados estão em plena concordância com os resultados experimentais relatados por Woolf *et al.* [3.3,3.6].

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [3.1] E. F. SCHUBERT. *Light Emitting Diodes*. Cambridge University Press, 1a ed., p. 206 (2003).
- [3.2] <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/GaAs/electric.html>. Acesso em 27 de dezembro 2012.
- [3.3] D. A. WOOLF, Z. SOBIESIERSKI, D. I. WESTWOOD, R. H. WILLIAMS. *The molecular beam epitaxial growth of GaAs/GaAs(111)B: doping and growth temperature studies*. J. Appl. Phys. **71**, 4908 (1992).
- [3.4] J.M.C. THORNTON, D.A. WOOLF, P. WEIGHTMAN. *Surface reconstructions and phase transitions on the GaAs(111)B surface*. Surface Science **380**, 548-555 (1997).
- [3.5] A. Y. CHO, *Morphology of Epitaxial Growth of GaAs by a Molecular Beam Method: The Observation of Surface Structures*. J. Appl. Phys. **41**, 2780 (1970).
- [3.6] P. CHEN, K. C. RAJKUMAR, A. MADHUKAR. *Relation between reflection high-energy electron diffraction specular beam intensity and the surface atomic structure/surface morphology of GaAs(111)B*. J. Vac. Sci. Technol. B **9**, 2312 (1991).
- [3.7] D. A. WOOLF, D. I. WESTWOOD, R. H. WILLIAMS. *The homoepitaxial growth of GaAs(111)A and (111)B by molecular beam epitaxy: an investigation of the temperature dependent surface reconstructions and bulk electrical conductivity transition.*, Sci. Technol. **8** p. 1075-1081 (1993).
- [3.8] Y. RUIXIA, W. YIBIN, N. CHENLIANG, Y. FAN. *Surface reconstructions and reflection high-energy electron diffraction intensity oscillations during homoepitaxial growth on nonmisoriented GaAs(111)B by MBE*. Journal of Semiconductors, Vol. **31**, N°. 11 (2010).
- [3.9] D. K. BIEGELSEN, R.D. BRINGANS, J. E. NORTHRUP, L. E. SWARTZ. *Reconstructions of GaAs (111) Surfaces Observed by Scanning Tunneling Microscopy*. Physical Review Letters, vol. **65**, n°4 p. 452-457 (1990).
- [3.10] J. FU, J. KIM, M.C. GALLAGHER, R.F. WILLIS, D.L.MILLER, *Analysis of charge compensating defects on the GaAs(111)B(2 × 2) surface*. Surf.Sci. **318**, 349 (1994).
- [3.11] H. YOSHIDA, K. IKEJIRI, T. SATO A,B, S. HARA A, K. HIRUMA. J. MOTOHISA, T. FUKUI, *Analysis of twin defects in GaAs nanowires and tetrahedra and their correlation to GaAs(111)B surface reconstructions in selective-area metal organic vapour-phase epitaxy*. Journal of Crystal Growth **312**, p. 52–57 (2009).
- [3.12] H. TATEMATSU, K. SANO, T. AKIYAMA, K. NAKAMURA, T. ITO. *Ab initio-based approach to initial growth processes on GaAs(111)B-(2x2) surfaces: Self-surfactant effect of Ga adatoms revisited*. Physical Review b **77**, 233306 (2008).



- [3.13] H. REN, X. SHEN, T. NISHINAGA. *In situ observation of macrostep formation on misoriented GaAs(111) B by molecular beam epitaxy*. Journal of Crystal Growth **166**, p.217-221 (1996).
- [3.14] K. YANG, L. J. SCHOWALTE. *Surface reconstruction phase diagram and growth on GaAs(111)B substrates by molecular beam epitaxy*. Appl. Phys. Lett. **60** (15), 13 (1992 ).
- [3.15] M.L. LÓPEZ, A.G. CERVANTES, Z. R. ALVAREZ, E. L. LULLA, I.H. CALDERÓN. *Study of the GaAs surface oxide desorption process by annealing in ultra high vacuum condition.*, Revista Mexicana de Física, **46**, p.152-158 (2000).

## CAPÍTULO 4

### *MBE*

Este capítulo apresenta o sistema de crescimento de amostras MBE utilizado neste trabalho e o processo de calibração para operação das células de efusão do tipo Knudsen.

#### 4.1 Sistema MBE

A câmara de crescimento por MBE utilizada neste trabalho está acoplada a um sistema multicâmaras UHV. O sistema multicâmaras é composto por quatro câmaras interligadas: câmara de carregamento, câmara de distribuição, câmara de análises equipada com a técnica de XPS e a câmara de crescimento MBE equipada com a técnica RHEED. A câmara de carregamento possui uma bomba de vácuo turbo molecular que permite atingir pressões de base de  $10^{-7}$  mbar. A transferência de amostra entre as câmaras de UHV é feita através de um suporte móvel (tipo carrinho) compatível com porta-amostras tipo *stub* e monobloco de molibdênio (*moly-block*). Após a introdução das amostras a câmara de carregamento é fechada e evacuada, permanecendo em ambiente de alto vácuo por cerca de 10 horas para o processo de desgaseificação. Somente após essa etapa, os porta-substratos são levados através de traslados e transferências ao interior da câmara MBE e posicionado no porta-amostras do braço manipulador em frente às células de efusão tipo Knudsen.

A câmara de crescimento é mantida em pressões de base da ordem de  $10^{-10}$  mbar, mediante a ação de um painel de resfriamento criogênico e uma bomba iônica (400 l/min) contendo uma bomba de sublimação de titânio.

Ainda fazem parte do sistema: medidores de pressão e detectores tipo “*ion gauge*” com duplo filamento e um medidor quadripolar de massa para determinação de fluxos tipo QMG (acrônimo da locução inglesa Quadrupolar Mass Gauge).

No porta-amostra fixo ao braço manipulador na câmara MBE os substratos podem ser aquecidos até 800 °C por um resistor de tântalo com controle tipo PID de temperatura que é posicionado na parte traseira do *moly-block*. O controle PID consiste basicamente de três tipos ações de correção de temperatura: uma diretamente proporcional ao erro entre o valor real e o desejado, uma integral proporcional ao produto desse erro pelo tempo transcorrido de desvio e uma diferencial proporcional à taxa de variação do erro.

A câmara de crescimento UHV está equipada com três células de evaporação tipo Knudsen com volume de 125 cm<sup>3</sup> parcialmente carregadas, uma com Manganês (Mn), uma com Gálio (Ga) e outra com Níquel (Ni). Cada células possui um cadinho envolto por um resistor ligado a fonte de alimentação de potência e controlador de temperatura tipo PID. Um termopar posicionado próximo ao fundo de cada cadinho é usado para o monitoramento da temperatura nas células. Essas células podem ser abertas de forma independente através de um sistema de obturadores individuais para cada célula. Existe ainda um obturador geral em frente ao painel de células.

A câmara MBE possui ainda um canhão de elétrons e uma tela de fósforo assistida por uma câmara tipo CCD. A técnica de RHEED *in situ* permite monitorar em tempo real a estrutura na frente de crescimento de camadas cristalinas. Uma foto do sistema de câmaras usado pode ser visto na Figura 4.1.

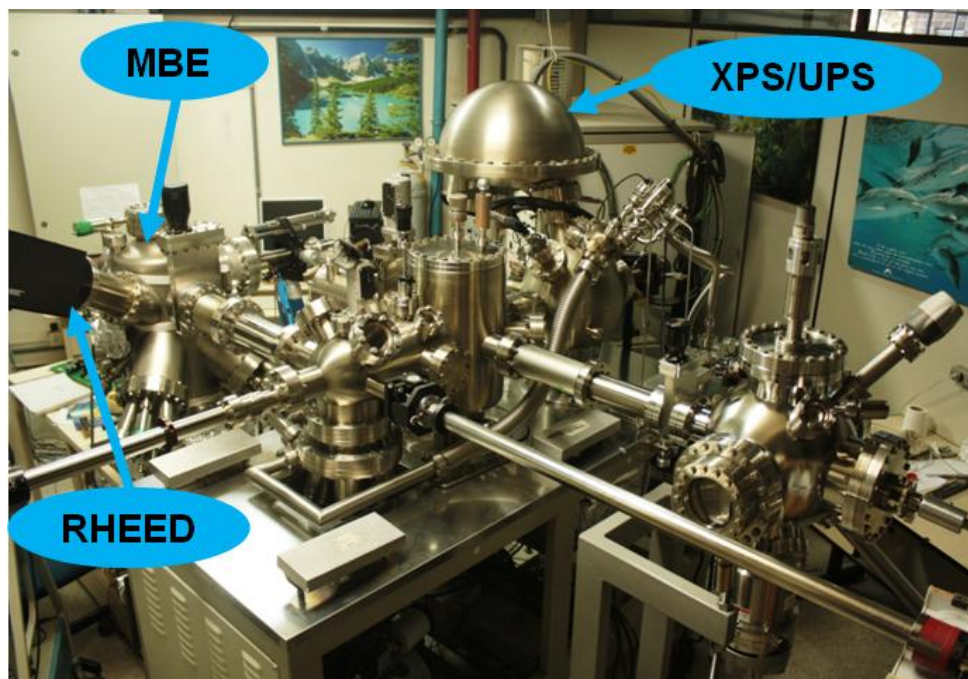


Figura 4.1: Foto do sistema multicâmaras UHV instalado no LSI na UFPR.

A câmara de MBE está conectada a câmara de análises por espectroscopia de fotoelétrons, sendo possível realizar análises XPS mediante transferências em UHV.

## 4.2 Ultra alto vácuo (UHV)

Manter a câmara em UHV é essencial para a para a formação de feixes moleculares que possibilitem o crescimento epitaxial de filmes finos. O ambiente de UHV garante ainda que não haja contaminação da camada crescida, por exemplo, com oxigênio e carbono.

Num sistema de vácuo o livre caminho médio  $L_b$  das moléculas provenientes do feixe que sai da célula de efusão está diretamente relacionado com a pressão do gás residual da câmara  $P_g$ . Para analisar os fenômenos que ocorrem no processo de deposição, podemos considerar que as moléculas do gás residual e as do feixe formam uma mistura de dois gases. A pressão admitida para o gás residual na câmara pode ser dada pela equação:

$$p_g = k_B T \frac{L_b^{-1} - \sqrt{2} \pi n_b d_b^2}{\frac{\pi}{4} (d_b + d_g)^2} \quad (4.1)$$

onde  $n_b$  e  $d_b$  são a concentração e o diâmetro das moléculas do feixe respectivamente; enquanto que  $d_g$  representa o diâmetro das moléculas do gás residual,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta [4.1]. Durante o processo de crescimento do filme, o substrato poderá eventualmente receber além das moléculas do feixe proveniente das células também moléculas do gás residual que se encontra na câmara. Para garantir a qualidade da camada depositada é necessário que

$$t_1(b) = 10^{-5} t_1(v) \quad (4.2)$$

onde  $t_1(b)$  é o tempo necessário para a formação de uma monocamada de moléculas provenientes do feixe e  $t_1(v)$  tempo necessário para a formação de uma monocamada de moléculas do gás residual [4.1].

Considerando as condições citadas nas Equações (4.1) e (4.2), podemos considerar pressão ideal numa câmara de MBE deve ser igual ou menor que  $1,7 \times 10^{-9}$  mbar. A pressão do gás residual rotineiramente verificada em sistemas MBE está no intervalo de  $10^{-8}$  mbar a  $10^{-9}$  mbar [4.2]. Estes valores variam um pouco durante a operação devido ao aumento da carga térmica do forno de célula de efusão e do substrato. Entretanto, mostraremos através de análises, realizadas por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X, que esta variação na pressão da câmara não compromete a qualidade dos filmes.

### 4.3 Calibração das células de efusão

Na fase inicial de preparação do sistema de MBE executamos uma abertura do sistema para carregar duas células de efusão do tipo Knudsen. Uma célula foi parcialmente carregada com Manganês (Mn) e outra com Gálio (Ga).

Quando a câmara de deposição é exposta ao ambiente ocorre a contaminação do sistema pelos gases atmosféricos. Para que o sistema possa atingir novamente a pressão de base da ordem de  $10^{-10}$  mbar é necessário que a câmara passe por um processo de dessorção das moléculas contaminantes adsorvidas em suas paredes internas. Sendo assim, realizou-se o processo de dessorção na superfície interna da câmara aquecendo suas paredes até 120 °C mantendo o sistema de bombeamento de vácuo ligado durante 5 dias. Para que possamos atingir o nível de vácuo desejado este processo é feito de forma ininterrupta.

As células recém colocadas no sistema MBE, geralmente possuem muitas moléculas adsorvidas em suas superfícies que comprometem a pressão de fundo da câmara de crescimento ao serem aquecidas. Para realizar o processo de dessorção das moléculas adsorvidas as células de efusão tem sua temperatura aumentada até 800 °C, sob uma rampa térmica de cerca de 5 °C/min. Após a dessorção térmica realizada na câmara com as células carregadas, verificamos que a pressão de base sistema MBE atinge pressões da ordem de  $10^{-10}$  mbar.

Para determinação de fluxos de Ga e Mn utilizamos o medidor quadripolar de massa (QMG). As células de Ga e Mn foram aquecidas a partir da temperatura ambiente até aproximadamente 1000 °C através de uma rampa térmica de cerca de 5 °C/min. Determinamos inicialmente o comportamento da pressão parcial de fluxo de cada célula em função da temperatura. A Figura 4.2 mostra o gráfico da pressão parcial de fluxo das espécies depositantes em função da temperatura para as células de Ga e Mn. Devido o comportamento exponencial da pressão em função da temperatura o eixo das ordenadas encontra-se em escala logarítmica.

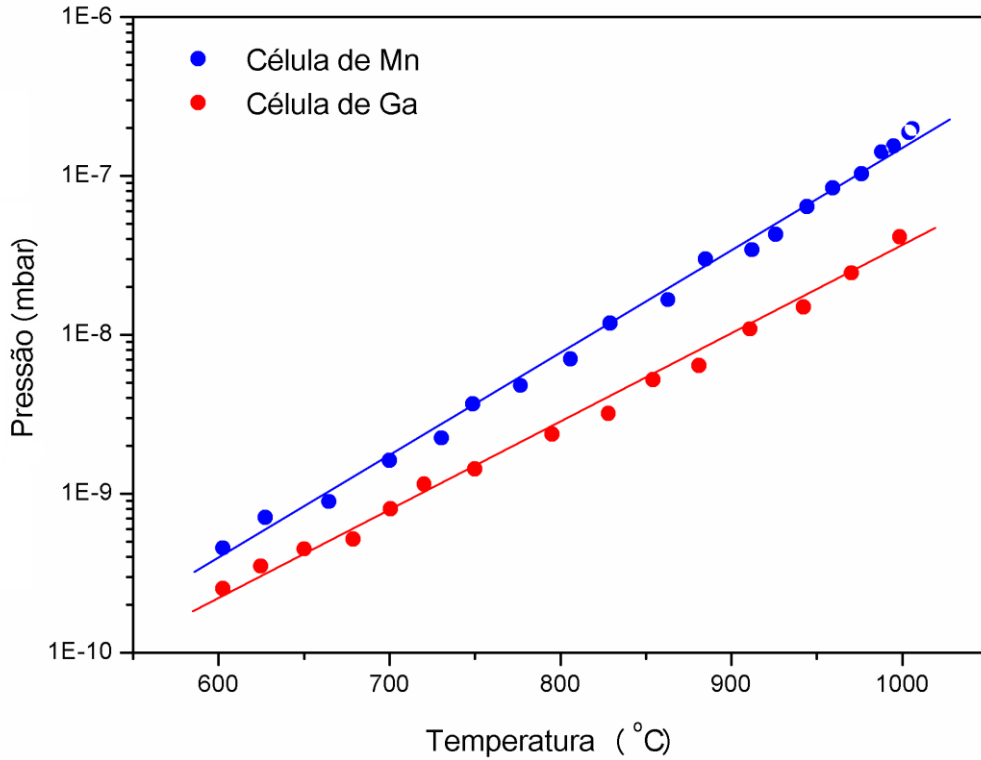


Figura 4.2: Variação da pressão parcial de fluxo das espécies depositantes em função da temperatura das células de efusão tipo Knudsen parcialmente carregadas com de Ga e Mn.

A partir dos dados de pressão e temperatura mostrados na Figura 4.2 é possível determinar a taxa de espécies depositantes que atinge a superfície da amostra, ou simplesmente o fluxo ( $I$ ). Os valores de fluxo foram obtidos por uma equação derivada da equação de Knudsen [4.1] para evaporação:

$$I = 1,118 \cdot 10^{22} \cdot \frac{p \cdot A_e}{r_A^2 \sqrt{M \cdot T}} \quad (4.3)$$

onde  $p$  é a pressão em mbar,  $A_e$  é a área da abertura do cadinho da célula de evaporação,  $r_A$  é a distância do orifício da célula de evaporação ao substrato,  $M$  é o peso molecular do material a ser evaporado e  $T$  é a temperatura de evaporação (unidades no CGS).

Um dos objetivos deste trabalho é o crescimento heteroepitaxial de filmes através do codepósito de Mn e Ga com razão entre fluxos unitária ( $R = 1$ ). Para tanto, é necessário determinar a(s) temperatura(s) de aquecimento das células em que os fluxos encontrados através da Equação 4.3 apresentam valores próximos, ou seja  $I_{Ga} \cong I_{Mn}$ .

Inicialmente foi estimado que as células de efusão de Ga e Mn devem ser mantidas em 700 °C para que se tenha  $I_{Ga} \cong I_{Mn}$ , porém no codepósito com ambas as células mantidas nesta temperatura a análise composicional realizada com a técnica XPS revelou a formação de uma liga com 40% de Mn e 60% de Ga. Para determinar em quais temperaturas as células devem ser mantidas para obter-se um filme de  $Mn_xGa_{1-x}$  com  $x \sim 50\%$ , optou-se por fazer uma série de depósitos mantendo a temperatura da célula de Ga em 700 °C e variando a temperatura da célula de Mn em temperaturas próximas a 700 °C. Essa série de amostras foi realizada mantendo os obturadores das células de Mn e Ga abertos durante 24 minutos e os percentuais de Mn e Ga da liga MnGa foram obtidos através da análise da composição química usando a técnica de XPS.

Na Figura 4.3 é possível estabelecer a relação entre as temperaturas de aquecimento das células se os percentuais relativos de Mn presentes no depósito da liga MnGa. A linha de tendência do gráfico da Figura 4.3 foi utilizada para determinar o ponto que corresponderia a formação de um filme de  $Mn_xGa_{1-x}$  com  $x = 50\%$ . Este ponto corresponde a temperatura da célula de Mn ( $T_{Mn}$ ) de 714 °C e a temperatura da célula de Ga ( $T_{Ga}$ ) de 700 °C.

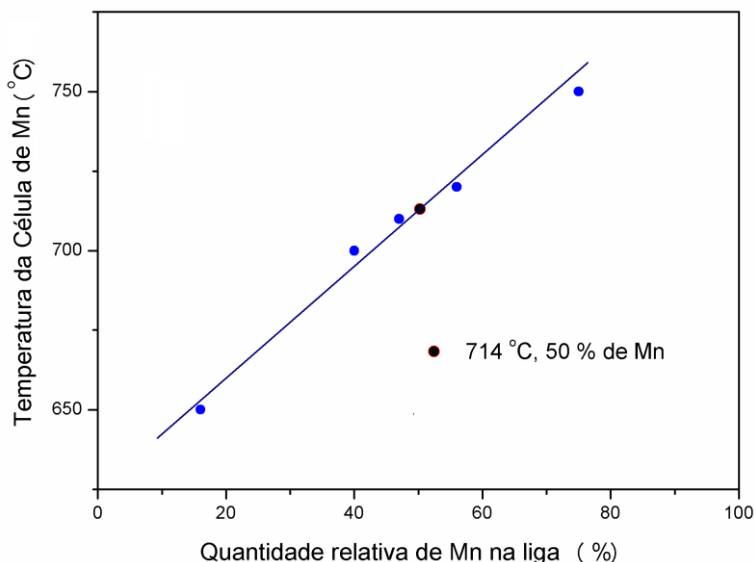


Figura 4.3: Gráfico da calibração das células de efusão mostrando a relação entre as temperaturas de aquecimento da célula e os percentuais de Mn na liga MnGa determinados por análises de XPS.



Todas as amostras discutidas nesse trabalho foram obtidas seguindo a calibração das células obtidas a partir desse procedimento.

Verificamos que mesmo com as células de evaporação em operação os valores da pressão de base variam entre 3,5 e  $5,0 \times 10^{-9}$  mbar. Estes valores de pressão dependem igualmente do fluxo de nitrogênio líquido usado refrigerar o painel de células.

## ***REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS***

[4.1] M.A. HERMAN, H. SITTER, *Molecular Beam Epitaxy*, volume 7 of *Springer Series In Materials Science*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1989).

[4.2] E.H.C. Parker (ed.): *The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy*, Plenum, New York, p.15 (1985).

## Capítulo 5

### *Resultados experimentais e discussão*

Neste capítulo são descritos e discutidos os resultados experimentais referentes ao crescimento heteroepitaxial de filmes ultra-finos de ligas MnGa em substratos comerciais de GaAs(111)B e as caracterizações estruturais, eletrônicas e magnéticas realizadas.

#### **5.1 Processo de crescimento de ligas Mn-Ga sobre substratos de GaAs(111)B**

Vários experimentos de crescimento da liga MnGa foram realizados visando obter uma rotina de depósito para o crescimento de filmes cristalinos de alta qualidade. Inicialmente, optamos por variar a temperatura do substrato ( $T_s$ ) e realizar codepósitos de Mn e Ga com razão entre fluxos unitária ( $R = 1$ ) mantendo as temperaturas das células de efusão em  $T_{Mn} = 714\text{ °C}$  e  $T_{Ga} = 700\text{ °C}$ . Para tanto, realizamos a codeposição com os obturadores das células de evaporação de Mn e Ga abertos durante 24 minutos em uma série de amostras com  $T_s = 25, 50, 100, 150$  e  $250\text{ °C}$ . Após a etapa de depósito, as amostras são aquecidas e submetidas a um tratamento térmico, sendo mantidas à  $400\text{ °C}$  durante 30 minutos.

Utilizamos a técnica RHEED para o monitoramento da cristalinidade e morfologia da superfície das amostras durante o processo de crescimento e recozimento.

Após a dessorção térmica da camada de óxidos nativos, relatada na fase de preparação dos substratos comerciais GaAs(111)B tipo epi-ready, o forno do porta-amostra é desligado e a amostra atinge a temperatura ambiente de aproximadamente 25 °C após algumas horas. Durante o processo de resfriamento da amostra foram feitas buscas por padrões de RHEED diferentes dos encontrados nas Figuras 3.11 e 3.12; isto é, como obtidas logo após a dessorção térmica da camada de óxidos na temperatura de 580 °C. Porém, não verificamos mudanças significativas nos padrões de RHEED. Podemos então considerar que a superfície da amostra permaneceu estável após a dessorção térmica.

Na análise de RHEED dos filmes crescidos em  $T_s = 25$  e 50 °C verificamos a formação de linhas de difração ou raias bem definidas no diagrama de RHEED. Porém, no filme com  $T_s = 100$  °C verificamos alterações nos padrões de RHEED que se intensificaram com o aumento de  $T_s$  até 250 °C. Na Figura 5.1(a) o padrão de RHEED da camada crescida com  $T_s = 50$  °C revela linhas finas e bem definidas, evidenciando a formação de um filme cristalino. Na Figura 5.1(b) observa-se um padrão de RHEED de um filme crescido com  $T_s = 250$  °C, onde é possível observar um fundo mais difuso e a presença de pontos de difração que indicam uma alta densidade de imperfeições na superfície da frente de crescimento e formação do filme. Além disso, a indicação da formação de anéis semicirculares difusos e descontínuos indica a formação de um recobrimento policristalino rugoso.

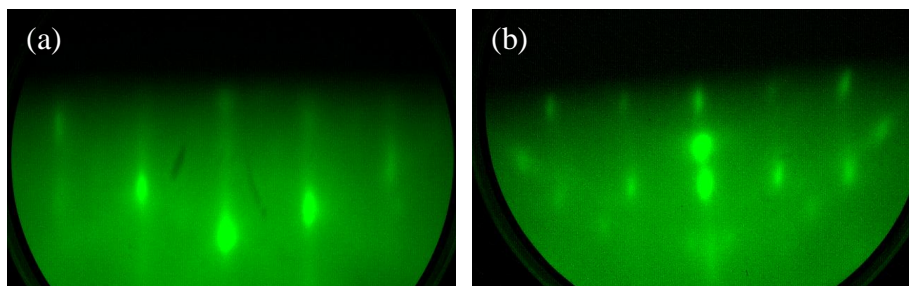


Figura 5.1: Padrões de RHEED dos filmes crescidos com os substratos mantidos a temperatura de (a)  $T_s = 50$  °C e (b)  $T_s = 250$  °C. Os filmes foram obtidos por codepósito de Mn e Ga durante 24 min e posterior recozimento em 400 °C durante 30 minutos.

Não verificamos diferenças nas características dos padrões de RHEED dos filmes obtidos com  $T_s = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $T_s = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Então, optamos por apresentar neste trabalho os resultados experimentais correspondentes à temperatura do substrato de  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Uma série de experimentos foi realizada para verificar as possíveis alterações morfológicas dos filmes devido ao aumento da espessura do recobrimento. Para tanto, foram crescidos filmes com tempos de depósito ( $t_d$ ) respectivamente iguais a 24, 48, 96, 120 e 240 minutos, mantendo as temperaturas das células de Mn em  $714\text{ }^{\circ}\text{C}$  e Ga em  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  com  $T_s = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Nesta série de amostras foram realizados tratamentos térmicos pós-deposição durante 30 minutos em  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Verificamos que a morfologia das amostras praticamente não variou para os filmes crescidos com tempos de depósito de 24, 48 e 96 min e foram observados apenas padrões de RHEED similares aos mostrados na Figura 5.1(a). No filme obtido com  $t_d = 120\text{ min}$  foram verificadas alterações no padrão por RHEED que evoluíram progressivamente com o aumento do tempo de depósito. Para o recobrimento com  $t_d = 240\text{ minutos}$  é possível observar a presença de semicírculos que indicam a formação de um filme policristalino. Considerando que o filme obtido através do codepósito de Mn e Ga durante 240 minutos é significativamente mais espesso que o filme obtido com  $t_d = 24\text{ minutos}$ , o tempo de recozimento foi aumentado para 50 minutos. Na Figura 5.2 podemos observar a evolução do padrão de RHEED do filme com  $t_d = 240\text{ minutos}$  recozido durante 30 e 50 minutos.

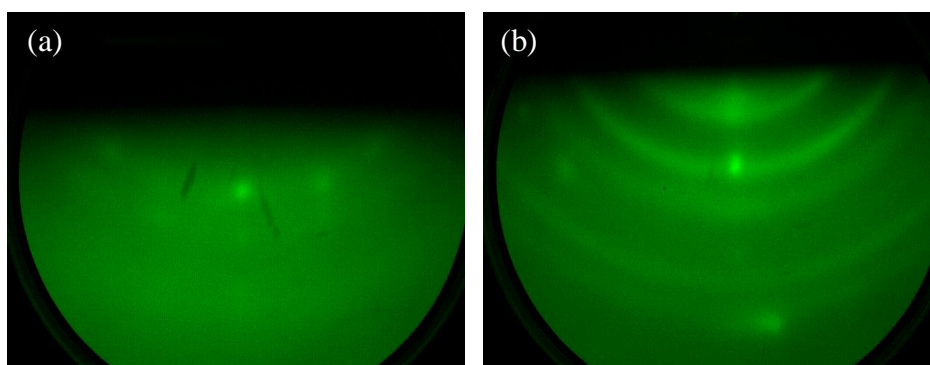


Figura 5.2: Padrões de RHEED do filme crescido durante 240 minutos obtidos após recozimento durante (a) 30 minutos e (b) 50 minutos em  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , indicando a formação de um filme policristalino.

Em outra série de amostras, a temperatura da célula de efusão de Ga foi mantida em 700 °C, enquanto a temperatura da célula de Mn foi alterada visando variar a estequiometria dos filmes. Nesta série de amostras o tempo de depósito foi de 24 minutos com posterior recozimento durante 30 minutos em 400 °C. Para a análise da estequiometria superficial dessa série de amostras foi utilizada a técnica de XPS. Na Figura 5.3 é mostrado o gráfico da variação da composição relativa das amostras em função da temperatura da célula de Mn.

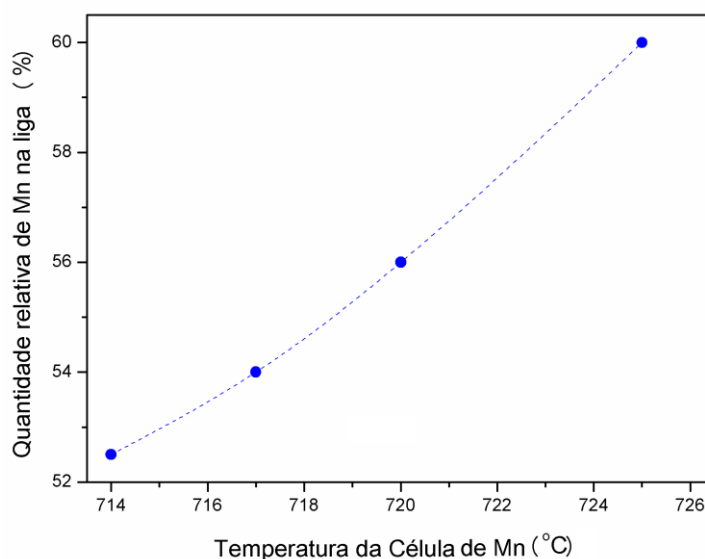


Figura 5.3: Gráfico mostrando a relação entre as temperaturas de aquecimento da célula de efusão de Mn e os percentuais de Mn na liga MnGa determinados por análises de XPS.

Para verificar e testar a reprodutibilidade dos filmes crescidos sob mesmas condições de depósito, foram analisadas por XPS uma série de 4 amostras. Esses quatro filmes foram crescidos mediante codeposição de Mn e Ga com razão entre fluxos unitária ( $R = 1$ ), mantendo-se as temperaturas das células de efusão em  $T_{Mn} = 714\text{ °C}$  e  $T_{Ga} = 700\text{ °C}$ . Repetindo os procedimentos adotados anteriormente, esses codepósitos foram feitos com os obturadores das células de Mn e Ga abertos durante 24 minutos, temperatura do substrato mantida em 50 °C. Posteriormente, esses filmes foram recozidos durante 30 minutos em 400 °C. Os resultados obtidos com a análise de XPS confirmaram que nestas condições de depósito temos uma liga de  $Mn_xGa_{1-x}$  com  $x = 52,5\%$ , havendo um desvio padrão 0,5% na determinação da estequiometria.

## 5.2 Caracterização dos filmes de MnGa / GaAs(111)B

### 5.2.1 Análise estrutural

A estrutura cristalina das camadas de MnGa depositadas sobre o substrato de GaAs(111)B foram determinadas utilizando as técnicas RHEED, XRD e TEM.

Os padrões de difração de RHEED fornecem informações qualitativas sobre a morfologia da superfície e quantitativas sobre a estrutura cristalina da superfície de amostra. As características morfológicas são obtidas facilmente através da observação direta das imagens coletadas pela câmara CCD. Porém, para uma correta interpretação dos padrões RHEED visando obter informações sobre a rede cristalina da amostra é necessário estabelecer uma relação entre as distâncias entre os pontos de difração obtidos nas imagens dos padrões RHEED e as distâncias entre os planos atômicos da amostra.

Na Figura 5.4(a), (b) e (c) são mostrados os padrões de RHEED obtidos com o feixe de elétrons orientado ao longo dos azimutes  $[0\bar{1}1]$ ,  $[2\bar{1}\bar{1}]$  e  $[3\bar{2}\bar{1}]$  de superfície do GaAs (111) B após a estabilização da reconstrução superficial  $(1 \times 1)_{HT}$ , que é conseguida mediante a remoção da camada de óxido a 580 °C, descrita na seção 3.3.1. Na Figura 5.4 (d), (e) e (f) são mostrados os padrões de RHEED obtidos a partir da superfície dos depósitos de MnGa nas seguintes condições:  $T_s = 50$  °C,  $T_{Mn} = 714$  °C,  $T_{Ga} = 700$  °C, após  $t_d = 24$  minutos e posteriormente ao recozimento durante 30 minutos a 400 °C. Estes padrões de RHEED indicam a epitaxia da camada de MnGa com espaçamentos interplanares bastante semelhantes aos do GaAs. Observa-se claramente que a simetria no plano da camada MnGa é equivalente ao da superfície do GaAs (111)B. No entanto, observa-se que padrões de RHEED mais nítidos são obtidos girando sistematicamente cerca de 11° as posições angulares correspondentes à direções  $[0\bar{1}1]$ ,  $[2\bar{1}\bar{1}]$  e  $[3\bar{2}\bar{1}]$  do GaAs em relação as posições angulares correspondentes da camada de MnGa.

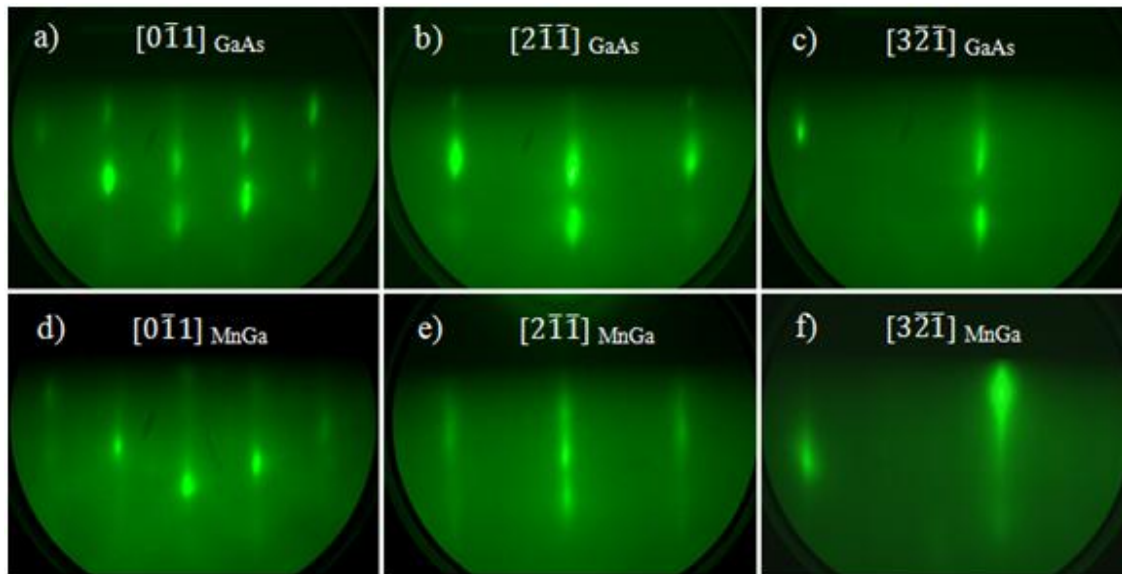


Figura 5.4: Padrões de RHEED obtidos ao longo das direções  $[0\bar{1}1]$ ,  $[2\bar{1}\bar{1}]$  e  $[3\bar{2}\bar{1}]$  do substrato GaAs(111)B após a remoção da camada de óxido a 580 °C são respectivamente mostrados em (a), (b), e (c). Padrões de RHEED ao longo dos mesmos azimutes do GaAs após o crescimento de epitaxial de MnGa são mostrados em (d), (e), e (f).

A partir dos padrões de RHEED mostrados na Figura 5.4 (a), (b) e (c) foram determinadas as distâncias interatômicas no plano do GaAs. As distâncias encontradas ao longo dos azimutes  $[0\bar{1}1]$ ,  $[2\bar{1}\bar{1}]$  e  $[3\bar{2}\bar{1}]$  são respectivamente 3,46 Å, 2,03 Å e 1,36 Å. Utilizando estes valores para construir uma célula unitária do GaAs encontramos um parâmetro de rede  $a = 5,69$  Å. Esse valor é muito próximo ao do parâmetro de rede do GaAs massivo ( $a_{\text{GaAs}} = 5,65$  Å). Através de um conjunto sistemático de medidas do substrato de GaAs(001) e GaAs(111), estimamos o erro associado a essas medidas experimentais como sendo inferior a 5%. Portanto, as distâncias interatômicas encontradas no plano do GaAs estão em muito bom acordo com os valores esperados. Analisando os padrões de RHEED mostrados na Figura 5.4 (d), (e) e (f) as distâncias interatômicas no plano do MnGa são respectivamente 3,43 Å, 2,01 Å e 1,33 Å ao longo dos azimutes  $[0\bar{1}1]$ ,  $[2\bar{1}\bar{1}]$  e  $[3\bar{2}\bar{1}]$  do GaAs. Ao comparar os espaçamentos interatômicos planares encontrados para o GaAs e para o filme de MnGa verificamos desajustes inferiores a 2%. Ressaltamos aqui que segundo o artigo de revisão de Däweritz [5.1] são aceitáveis desajustes de parâmetros de rede (*misfit*) inferiores a 5%



para crescimentos epitaxiais, como por exemplo, filmes como MnAs sobre GaAs.

Analisando filmes crescidos sob as mesmas condições de deposição, porém com tempos de depósitos respectivamente iguais a 48 e 96 minutos, não verificamos alterações significativas nos espaçamentos interplanares do filme de MnGa. Nas amostras crescidas com R variando entre 1 e 2 que resultam em filmes de  $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$  ( $0,52 < x < 0,60$ ) foram verificadas variações nos espaçamentos interatômicos planares inferiores a 3%. Salientamos que esses valores são menores que o erro experimental admitido de 5%.

Uma calibração de espessura dos filmes foi realizada utilizando um microscópio eletrônico de transmissão JEOL 2010 de 200 kV. As amostras preparadas foram analisadas usando microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM - acrônimo da locução inglesa High resolution transmission electron microscopy).

A Figura 5.5 apresenta imagens obtidas por HRTEM de uma amostra de MnGa crescida durante 24 minutos ( $T_s = 50\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{Mn}} = 714\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{Ga}} = 700\text{ }^\circ\text{C}$  e posteriormente recozida durante 30 minutos em  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ). Na Figura 5.5(a) é mostrada uma imagem HRTEM da interface MnGa/GaAs do depósito de 24 minutos. Verificamos uma espessura de aproximadamente 5 nm para a camada de MnGa, que está de acordo com a taxa de crescimento de  $0,2\text{ nm/min}$  estimada pela atenuação do sinal de fotoemissão do As do substrato de GaAs durante o crescimento, conforme será mostrado adiante. A integração da camada de MnGa sobre os planos do GaAs mostrada na Figura 5.5(a) sugere uma interface abrupta envolvendo 1 ou 2 monocamadas. A ausência de compostos intermediários e o ordenamento estrutural são desejáveis, conferindo um bom potencial para aplicações, tais como, a injeção de portadores polarizados em *spin* através da interface ferromagneto/semicondutor. A remoção térmica da camada de óxidos da superfície do GaAs promove o aparecimento dos terraços atômicos do substrato tipo *epiready* e inevitavelmente a formação de poços rasos (*pits*) de profundidade variável. Apesar de não podermos evitar a formação de *pits* podemos diminuir sua ocorrência através do controle do processo de dessorção térmica. Essencialmente, são parâmetros determinantes a rampa

térmica e o tempo no patamar de máxima temperatura. Uma camada tampão (*buffer*) de GaAs pode ser crescida para atenuar as imperfeições na superfície do substrato. Neste trabalho, optamos por não fazer o *buffer* de GaAs e os depósitos de MnGa ocorreram diretamente sobre a superfície do GaAs após processo de dessorção térmica. Na Figura 5.5(b) é mostrada a interface MnGa/GaAs numa região contendo um *pit* decorrente do processo de dessorção térmica.

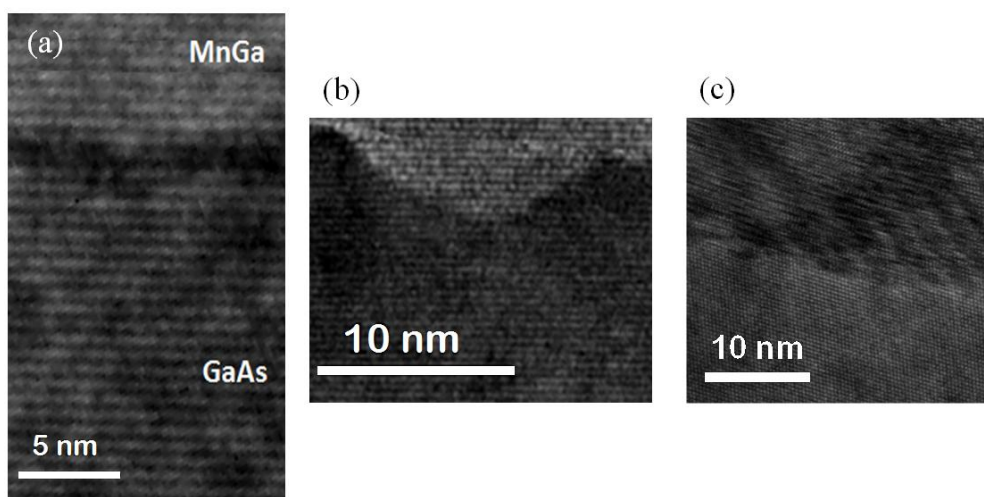


Figura 5.5 - Imagens HRTEM em seção transversal (*cross-section*) do filme MnGa sobre GaAs(111)B: (a) região da interface MnGa/GaAs, (b) região com um poço raso (*pit*) formado na superfície do GaAs recoberto pelo depósito de MnGa e (c) região desordenada na interface MnGa/GaAs.

Na Figura 5.5(c) é mostrada uma região desordenada da interface MnGa/GaAs também revelada pelas análises de HRTEM. Um padrão de estrias claras e escuras sugere a presença de um campo de tensão na área sondada. Não está claro até este momento se estas regiões desordenadas são características das camadas crescidas ou se são um resultado indesejável decorrente dos processos de polimento mecânico e desbaste iônico adotados na preparação das amostras para as análises de HRTEM.

Essas amostras foram caracterizadas por difração de raios-X utilizando a geometria Bragg-Brentano convencional com varredura  $\theta-2\theta$ . Inicialmente, as amostras foram analisadas em temperatura ambiente por uma fonte convencional de raios-X na UFPR. Posteriormente, para uma análise estrutural

das epicamadas em função da temperatura utilizamos a fonte de Luz Síncrotron do LNLS em Campinas.

Para as medidas iniciais utilizamos o difratômetro Shimadzu do Departamento de Física da UFPR. Estes experimentos utilizam a radiação  $K_\alpha$  do cobre. Adotamos uma varredura angular realizada com  $2^\circ/\text{minuto}$  na geometria de Bragg-Brentano com varredura  $\theta$ - $2\theta$  convencional.

Analisando a série de amostras obtidas com tempos de recobrimento respectivamente iguais a 24, 48 e 96 minutos, sob as mesmas condições de crescimento ( $T_s = 50^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{Mn}} = 714^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{Ga}} = 700^\circ\text{C}$  e recozimento durante 30 minutos em  $400^\circ\text{C}$ ), obtivemos uma sequência de difratogramas de raios X praticamente idênticos. Na Figura 5.6 é mostrado um difratograma típico desta série de amostras. No difratograma da amostra com filme de MnGa crescido durante 24 minutos é possível verificar a presença das reflexões de Bragg referentes aos planos cristalográficos (111) do substrato de GaAs. São identificadas as reflexões (111), (222) e (333). É possível verificar que a reflexão de Bragg (222) do GaAs tem sua intensidade reduzida, sendo quase extinta devido à similaridade dos fatores de forma do Ga e As e não pelo fator de estrutura. Estas reflexões estão localizadas em  $2\theta = 27,37^\circ$  ( $d = 3,26 \text{ \AA}$ ),  $2\theta = 56,42^\circ$  ( $d = 1,63 \text{ \AA}$ ) e  $2\theta = 90,23^\circ$  ( $d = 1,09 \text{ \AA}$ ).

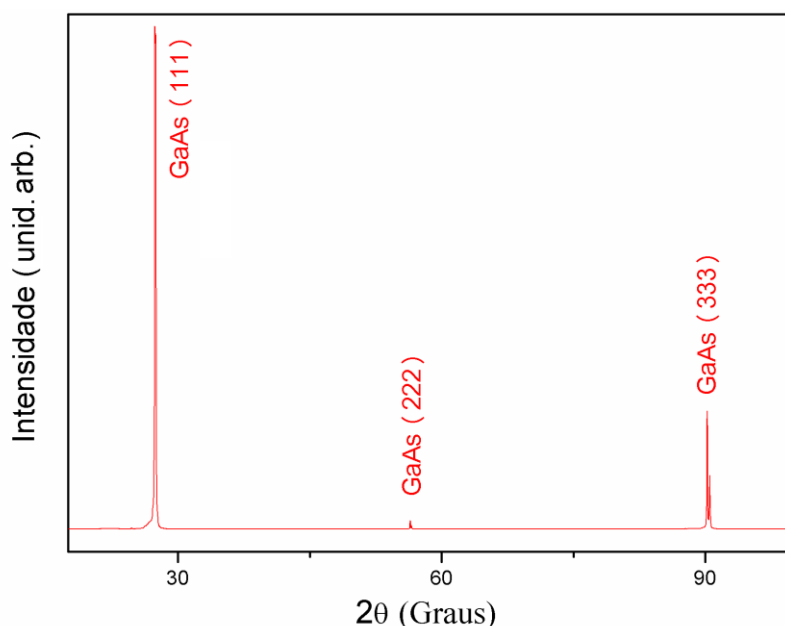


Figura 5.6: Difratograma de raios X do codepósito de MnGa sobre substrato de GaAs(111)B crescido durante 24 minutos e posterior recozimento em  $400^\circ\text{C}$  durante 30 minutos ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ).

Uma análise mais detalhada do difratograma da amostra com filme crescido durante 24 minutos foi realizada visando identificar as distâncias entre planos atômicos que podem ser atribuídas a formação de novos compostos devido ao codepósito de Mn e Ga. Na Figura 5.7 é mostrado o difratograma obtido na região referente a  $2\theta$  entre  $25^\circ$  e  $30^\circ$ , onde podemos verificar que existe uma nítida assimetria na base do pico do GaAs(111). Como este alargamento na base dos picos referentes à família de planos {111} do GaAs não é verificado nos difratogramas feitos no substratos sem depósito de MnGa, podemos então associar esta assimetria à formação de um novo composto. Considerando o centroide desta assimetria em  $2\theta = 27,21^\circ$ , obtemos  $d = 3,28 \text{ \AA}$ , que difere em apenas 1,4% do verificado para o pico referente ao plano (111) do GaAs.

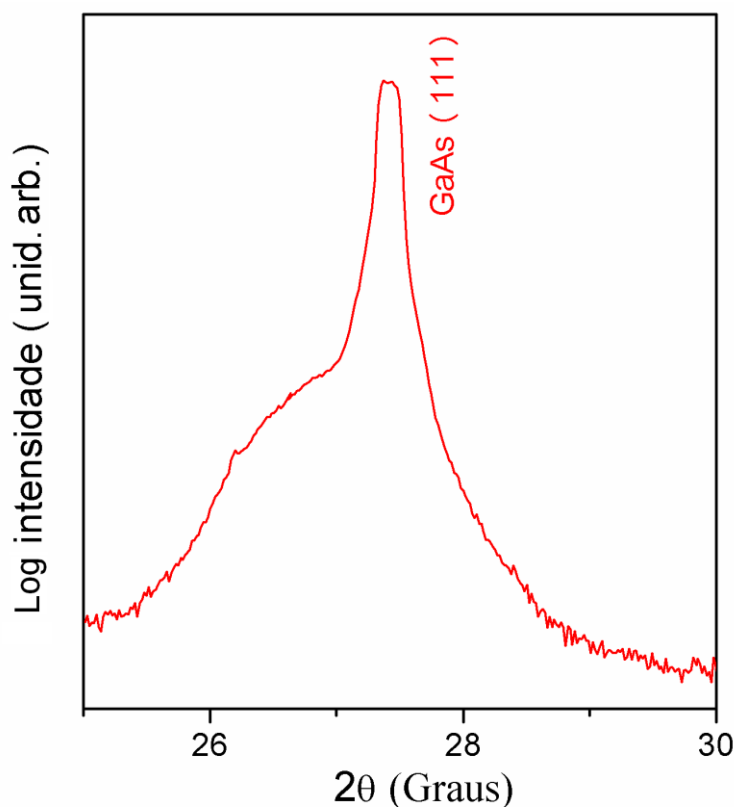


Figura 5.7: Difratograma de raios X do codepósito de MnGa sobre substrato de GaAs(111)B crescido durante 24 minutos e posterior recozimento em  $400^\circ\text{C}$  durante 30 minutos, referente ao intervalo angular  $2\theta$  entre  $25^\circ$  e  $30^\circ$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ).

Na Figura 5.8 é mostrado o difratograma obtido na região referente a  $2\theta$  entre  $88,5^\circ$  e  $91,5^\circ$ , onde podemos constatar as contribuições das radiações  $K_{\alpha 1}$  e  $K_{\alpha 2}$  do Cu na reflexão de Bragg correspondente ao GaAs(333). Na Figura 5.8 também é possível identificar uma nítida assimetria na base do pico do GaAs(333). Considerando o centroide desta assimetria em  $2\theta = 89,74^\circ$  se obtém  $d = 1,09 \text{ \AA}$ .

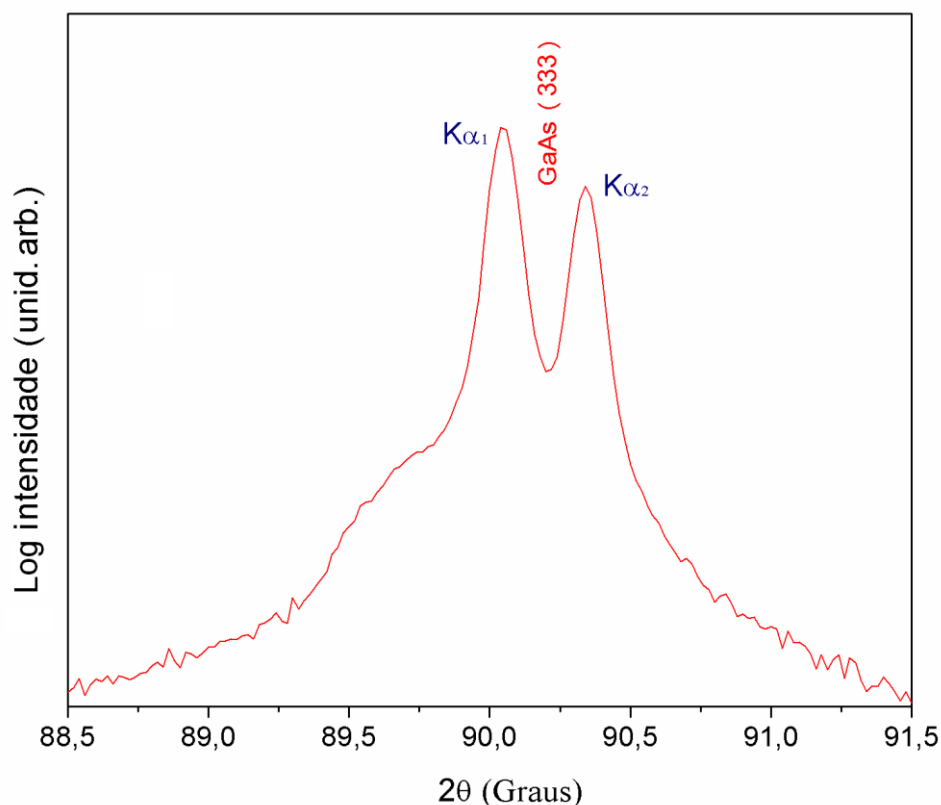


Figura 5.8: Difratograma de raios X do codepósito de MnGa sobre substrato de GaAs(111)B crescido durante 24 minutos e posterior recozimento em  $400^\circ\text{C}$  durante 30 minutos, referente ao intervalo angular  $2\theta$  entre  $88,5^\circ$  e  $91,5^\circ$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ).

Os difratogramas das amostras com filmes de  $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$  ( $0,52 < x < 0,60$ ), obtidos através da variação dos fluxos de Mn e Ga, não apresentaram alterações significativas quando comparados a série de amostras com tempo de depósito de 24, 48 e 96 minutos e  $x = 0,52$ .

Comparamos os espaçamentos interplanares obtidos pela técnica RHEED e XRD, com os valores massivos de vários compostos nas fichas de difração da base de dados de difração de pó Powder Diffraction File - PDF, mantida pelo The International Centre for Diffraction Data – ICDD. Após esta

análise não verificamos uma coincidência direta com os compostos MnGa conhecidos. Apesar dos dados obtidos por análise por XPS indicarem a formação dos compostos  $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$  com estequiometria bem definida, procuramos também a coincidência de parâmetros com outros compostos, como por exemplo MnAs. Novamente, não verificamos a identidade com nenhum composto. Tanto as imagens dos padrões de RHEED quanto os difratogramas obtidos indicam o crescimento de um filme com alto grau de epitaxia e os valores dos espaçamentos interplanares obtidos são compatíveis com o crescimento de um filme de  $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$  com uma célula tetragonal zinco-blenda (TZB) com parâmetros de rede  $a = 5,50 \text{ \AA}$  e  $c = 6,10 \text{ \AA}$ , em vez de uma célula tetragonal de corpo centrado (bct) com parâmetros de rede  $a = 2,75 \text{ \AA}$  e  $c = 3,05 \text{ \AA}$ , relatado anteriormente por Tanaka *et al.* [5.2, 5.3]. Os resultados de XRD e RHEED estão, portanto, de acordo com uma relação epitaxial na qual ao longo da direção de crescimento temos  $\text{MnGa} (111) // \text{GaAs} (111)$ .

Após a análise das amostras através uma fonte convencional, utilizamos as facilidades da difração de raios-X da linha XPD do LNLS para um refinamento das medidas. Utilizando um fluxo de fótons e resolução angular mais elevados pudemos confirmar a estrutura e orientação cristalográficas de epicamadas de  $\text{MnGa} // \text{GaAs}(111)$ .

Na Figura 5.9 é mostrado o difratograma obtido em varredura  $\theta$ - $2\theta$  da amostra MnGa crescida com  $t_d = 24 \text{ min}$ ,  $T_s = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{Mn}} = 714 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{Ga}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$  e submetida a recozimento durante 30 minutos em  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Neste difratograma é possível identificar as reflexões de Bragg referentes aos planos cristalinos (111) do substrato GaAs e do filme MnGa. O pico de Bragg correspondente ao espaçamento interplanar (111) do GaAs é observado em  $2\theta = 27,46^\circ$  com  $d(111) = 3,26 \text{ \AA}$ , enquanto para a camada de MnGa é observado em  $2\theta = 27,42^\circ$   $d(111) = 3,27 \text{ \AA}$ . Características semelhantes são observadas em ângulos maiores para as reflexões de Bragg (222) e (333) do substrato e do filme. No caso do MnGa, uma maior diferença entre os valores dos fatores atômicos de forma do Mn e do Ga reduzem o efeito de atenuação da intensidade do pico da reflexão (222).

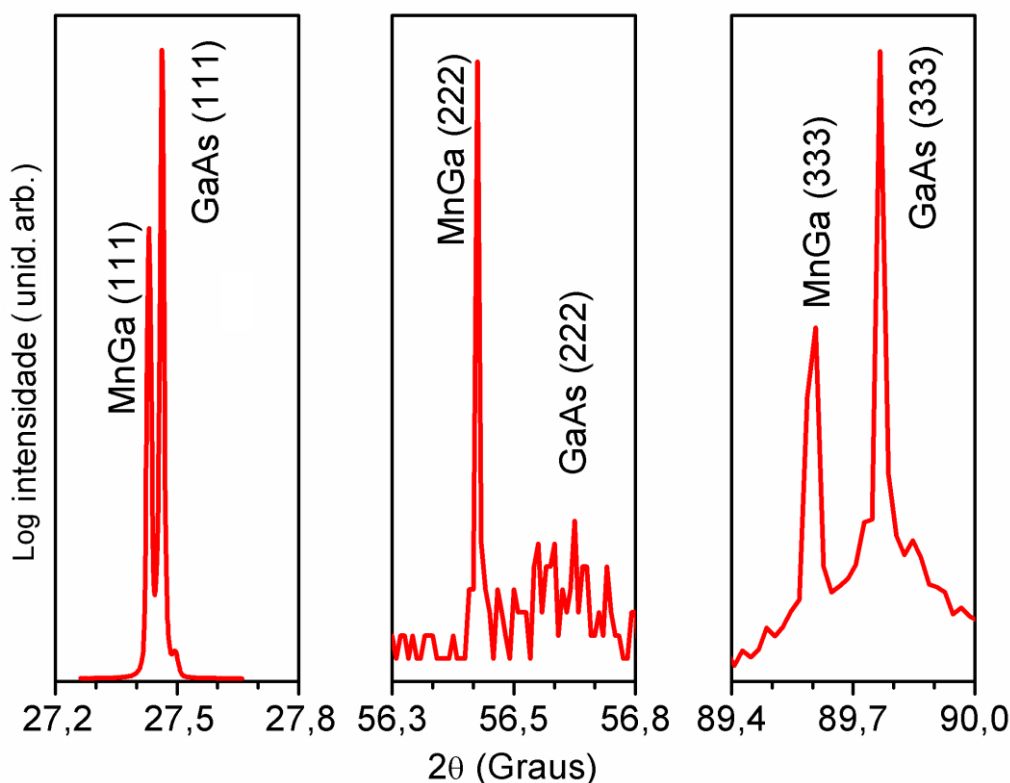


Figura 5.9: Difratoograma de raios X do codepósito de MnGa sobre substrato de GaAs(111)B crescido durante 24 minutos e posterior recozimento em 400 °C durante 30 minutos ( $\lambda = 1,5497 \text{ \AA}$ ).

Para confirmar a epitaxia do filme de MnGa em GaAs(111) foi realizada uma varredura em  $\Phi$ , conforme mostrado no difratograma da Figura 5.10. Esta verificação foi obtida girando a amostra 70,5° em relação de um eixo [111] do substrato GaAs a fim de evidenciar os picos de difração da família de planos  $\{\bar{1}11\}$ . Os picos de difração de Bragg correspondentes aos planos  $(1\bar{1}1)$  do GaAs são observados espaçados por 120°. Os picos de difração atribuídos a camada MnGa também estão espaçados por 120°, mas girados de 71° (ou 49°) em relação aos picos de difração do GaAs.

Os resultados da análise em  $\Phi$  estão, portanto, de acordo com uma relação epitaxial dada pelo MnGa (111) // GaAs (111) na direção perpendicular à superfície dos substratos. A análise em  $\Phi$  é perfeitamente condizente com as observações dos padrões de RHEED que indicam uma rotação de 11° entre as direções  $[0\bar{1}1]$  e  $[2\bar{1}\bar{1}]$  da cobertura de MnGa em relação as direções  $[0\bar{1}1]$  e  $[2\bar{1}\bar{1}]$  do substrato GaAs.

Cabe salientar que esses relacionamentos epitaxiais são observados em regiões de tamanho macroscópico da amostra, com o feixe de radiação tipicamente banhando áreas de amostra de 1 mm x 3 mm.

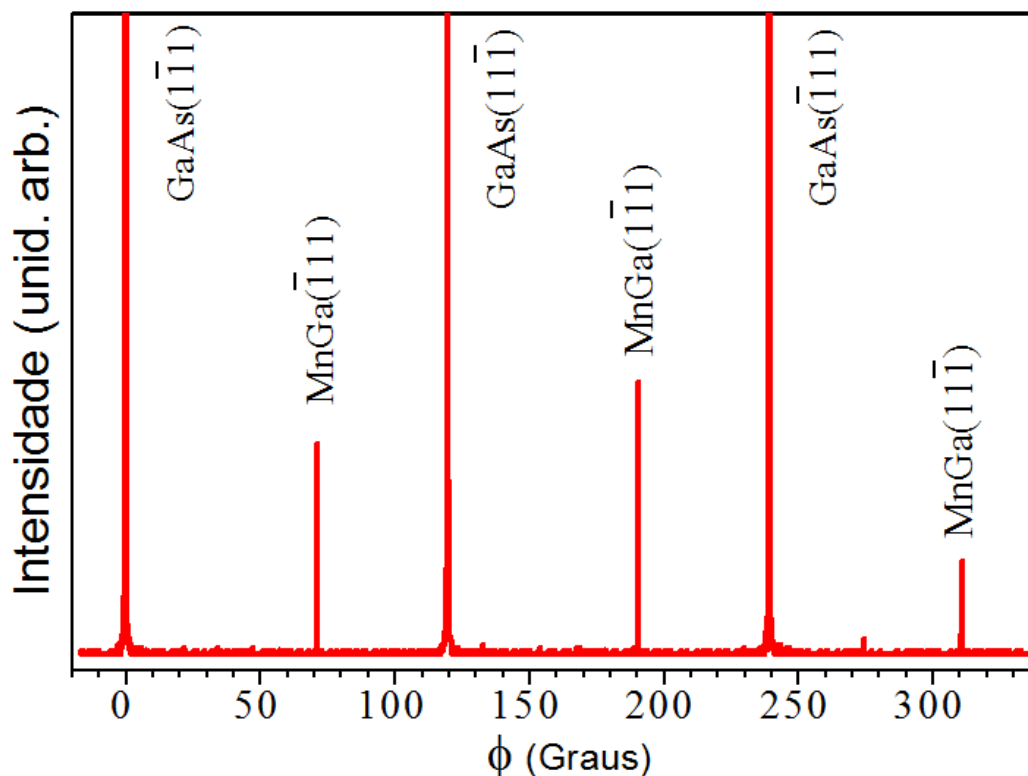


Figura 5.10: Difratograma de raios X da amostra com codepósito de MnGa sobre substrato de GaAs(111)B crescido durante 24 minutos e posterior recozimento em 400 °C durante 30 minutos. Verificação em  $\Phi$  obtida girando a amostra 70,5° em relação de um eixo [111] do substrato GaAs ( $\lambda = 1,5497 \text{ \AA}$ ).

Os resultados da análise estrutural indicam a formação de um filme de MnGa com a estrutura de uma zinco-blenda cuja célula unitária possui uma distorção tetragonal, isto é, uma célula tetragonal tipo zinco-blenda (TZB). A formação dessa célula unitária TZB pode ser obtida e descrita qualitativamente a partir de um modelo geométrico simples onde admitimos o empilhamento de células bct, anteriormente relatadas por Tanaka *et al.* [5.2, 5.3]. A célula bct pode ser obtida a partir de duas células tetragonais de face centrada (fct) justapostas, preservando as regras geométricas de uma estrutura tipo  $L1_0$  do MnGa [5.4]. O esquema da Figura 5.11(a) mostra a célula bct do MnGa com parâmetros de rede  $a' = 2,75 \text{ \AA}$  e  $c' = 3,05 \text{ \AA}$ . As análises de XRD e RHEED



são consistentes com a formação de um filme de MnGa com célula unitária tetragonal tipo zinco-blenda (TZB) com  $a = 5,50 \text{ \AA}$  e  $c = 6,10 \text{ \AA}$ , como mostrado na Figura 5.11(b). A célula TZB pode ser formada assumindo que  $a \approx 2a'$  e  $c \approx 2c'$ , devido o empilhamento dos planos (111) de células BCT do MnGa sobre a superfície reconstruída  $(1 \times 1)_{\text{HT}}$  do GaAs(111)B. Cabe ressaltar que alguns sítios da Ga nos vértices da célula bct ficam vacantes na formação da célula TZB, conforme esse modelo geométrico. A hipótese de formação da estrutura TZB a partir da superposição de células bct com sítios de Ga vacantes é promissora para uma modelagem teórica detalhada, pois é condizente com a formação e empilhamento de planos bct(111) densos sobre a superfície GaAs(111) reconstruída  $(1 \times 1)$ .

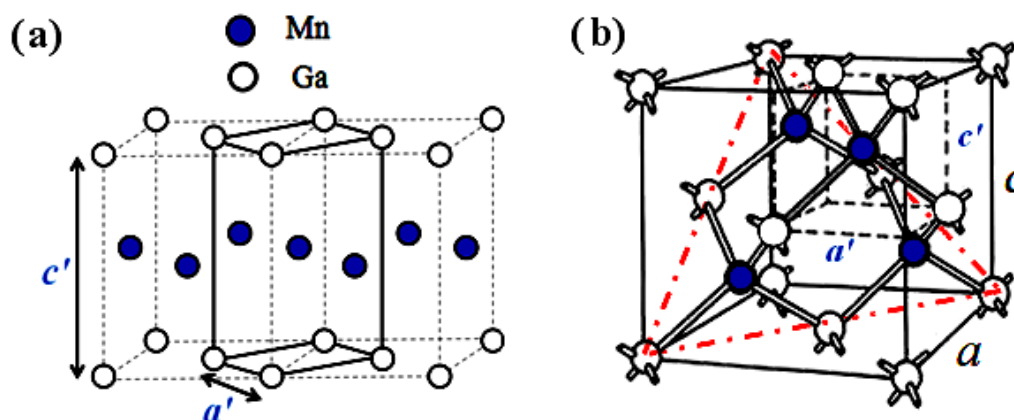


Figura 5.11: (a) Vista em perspectiva da célula de MnGa com estrutura L1<sub>0</sub>, mostrando célula unitária bct derivada de duas células fct justapostas. (b) Estrutura da célula TZB, onde as linhas tracejadas no canto superior direito indicam uma sub célula bct com um átomo de Mn ocupando o centro da malha. As linhas vermelhas (traço-ponto) indicam o plano (111) da célula TZB.

O modelo mostrando a relação epitaxial entre estruturas cristalinas de TZB MnGa (111) e GaAs (111) encontra-se ilustrado na Figura 5.12(a). Os ângulos de rotação de  $71^\circ$  (ou  $49^\circ$ ) entre as redes do MnGa e o GaAs observados no difratograma da Figura 5.10 ocorrem concomitantemente com uma distorção da célula TZB em  $\sim 2\%$ . A rotação de  $11^\circ$  entre as redes ao redor da direção de crescimento foi confirmada pelas análises de RHEED, onde foi verificado este giro relativo entre as direções  $[0\bar{1}1]$  e  $[2\bar{1}\bar{1}]$  do filme de MnGa e as direções  $[0\bar{1}1]$  e  $[2\bar{1}\bar{1}]$  do substrato GaAs.

Na Figura 5.12(b) mostramos um desenho esquemático do padrão de moiré criado quando o plano (111) do MnGa é girado  $11^\circ$  em relação ao plano (111) do GaAs. Verificamos que, devido a pequena diferença nos parâmetros de rede do GaAs e do MnGa (TZB), uma a rotação de  $11^\circ$  entre os planos (111) gera uma ordem de longo alcance com alta coincidência de átomos entre os dois reticulados. Isso sugere uma relação no plano favorável ao crescimento epitaxial.

Verificamos através das análises de XRD e de RHEED que nos filmes de  $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$  ( $0,52 < x < 0,60$ ) a estrutura TZB ocorre para espessuras de até 20 nm. Nos filmes mais espessos, independente do teor de Mn, mesmos aumentando o tempo ou temperatura de recozimento não verificamos evidências da estrutura TBZ. Isto indica que fase TZB é encontrado somente para filmes ultrafinos de MnGa. Nesse sentido a fase TZB poderia ter caráter metaestável.

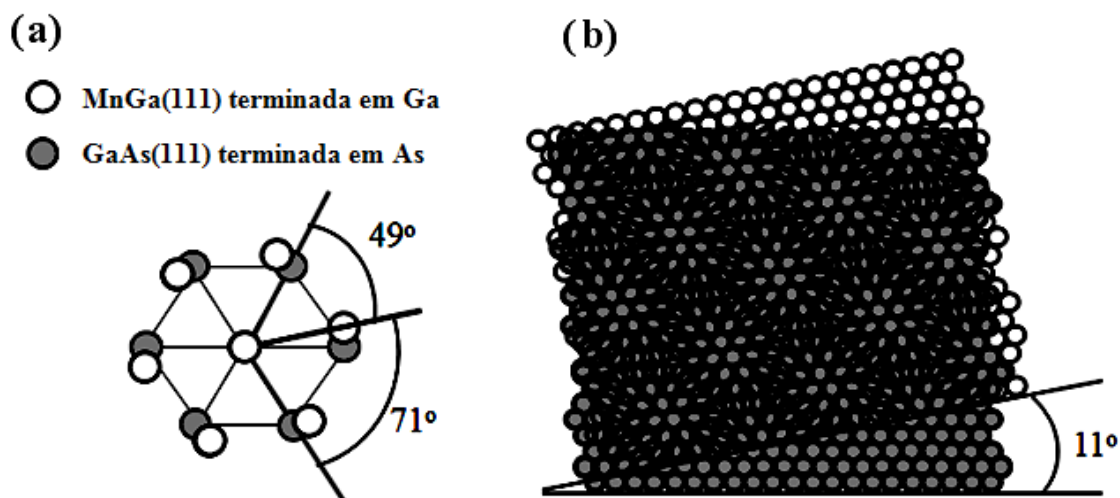


Figura 5.12: (a) Planos (111) do MnGa e do GaAs respectivamente terminados em Ga e As girados de  $11^\circ$  um em relação ao outro. (b) Desenho esquemático do padrão moiré criado quando dois planos (111) de estruturas com pequenas diferenças entre as distâncias interatômicas são giradas  $11^\circ$  um relação ao outro.

De modo a melhor explorar o comportamento da estrutura cristalina do filme de MnGa ( $t_d = 24$  min), realizamos medidas de difratometria de raios X variando a temperatura da amostra. Utilizamos para esta análise o forno de aquecimento acoplado ao difratômetro Huber na linha XPD.

A temperatura da amostra foi elevada segundo uma rampa térmica 15 °C/min a partir da temperatura ambiente até a estabilização da temperatura de cada análise. As varreduras foram realizadas num intervalo angular de 27,2° a 27,5°. Na Figura 5.13 é possível verificar a evolução dos picos de difração (111) em função do aumento da temperatura da câmara.

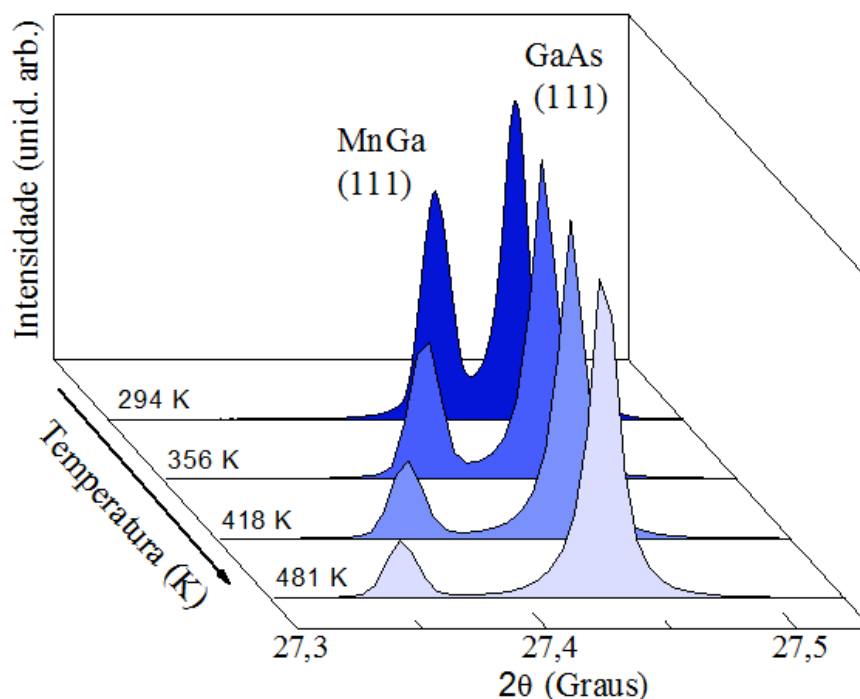


Figura 5.13: Evolução dos picos de difração (111) do MnGa e do GaAs em função do aumento da temperatura da câmara de análise.

Na Figura 5.14 está representada a variação relativa dos parâmetros de rede  $\Delta d/d$  para GaAs e do filme. O coeficiente de dilatação linear térmica de GaAs obtidos a partir das curvas é  $\alpha_{\text{GaAs}} = 6,11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , este valor está em concordância com a literatura [5.5]. Para MnGa, obtemos um  $\alpha_{\text{MnGa}} = 1,65 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , entre a temperatura ambiente e 500 K. Esses estudos térmicos revelam que o filme expande-se mais rapidamente do que GaAs.

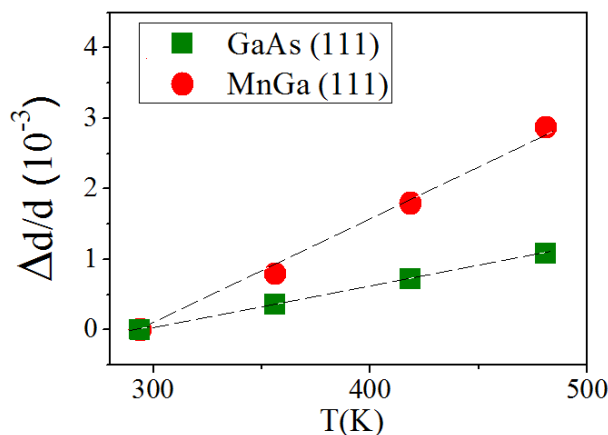


Figura 5.14: Mudança relativa de espaçamentos interplanares  $\Delta d/d$  correspondentes a reflexão (111) do GaAs e do MnGa em função da temperatura.

A diferença entre os coeficientes de dilatação linear térmica de GaAs e do filme epitaxial pode ser um dos fatores responsável pela instabilidade estrutural das camadas mais espessas.

### 5.2.2 Morfologia Superficial

As imagens da morfologia de superfície dos filmes de MnGa foram obtidas por análises de AFM. Foram realizadas análises *ex situ* de uma série de amostras obtidas com tempos de recobrimento respectivamente iguais a 24, 48, 96, 120 e 240 minutos com mesmos parâmetros de depósito ( $T_s = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{Mn} = 714\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{Ga} = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$  e posterior recozimento durante 30 minutos em  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Admitimos que os depósitos preparados e analisados no período de poucas horas de exposição ao ar atmosférico, via de regra, permitem caracterizar com boa fidelidade a morfologia de superfície dos depósitos.

As imagens por AFM das amostras com  $t_d$  de 24 e 48 minutos revelaram morfologias muito semelhantes. Na Figura 5.15(a) é mostrada a imagem de AFM da amostra com  $t_d = 24$  minutos. Na determinação da rugosidade superficial média adotou-se a escolha de uma área padrão de  $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$ , que mostra-se representativa da topografia de superfície para todos os depósitos realizados. Verificamos nesta amostra uma rugosidade quadrática

média (RMS - root mean square) de 2,51 nm sobre uma área de análise de  $6,25 \mu\text{m}^2$ . A espessura média desse recobrimento é estimada em 5 nm. Na Figura 5.15(b) é mostrado o padrão de RHEED desta amostra que indica uma baixa rugosidade e evidencia uma morfologia bidimensional (2D) característica do modo de crescimento camada-por-camada.

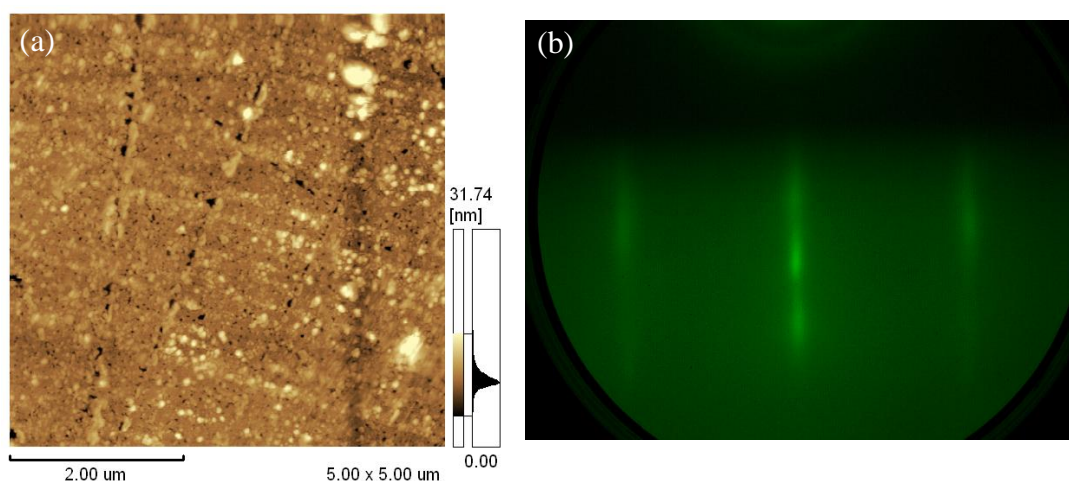


Figura 5.15 - (a) Imagem de microscopia de força atômica e (b) Padrão de RHEED correspondente a um depósito de 24 minutos.

Na Figura 5.16(a) é mostrada a imagem de AFM de um depósito obtido com  $t_d = 96$  minutos. Verificamos nesta amostra uma rugosidade quadrática média de 7,43 nm sobre uma área de análise de  $6,25 \mu\text{m}^2$ . Na Figura 5.16(b) é mostrado o padrão de RHEED obtido para esta amostra. A descontinuidade das linhas de difração revela uma morfologia com caráter tridimensional.

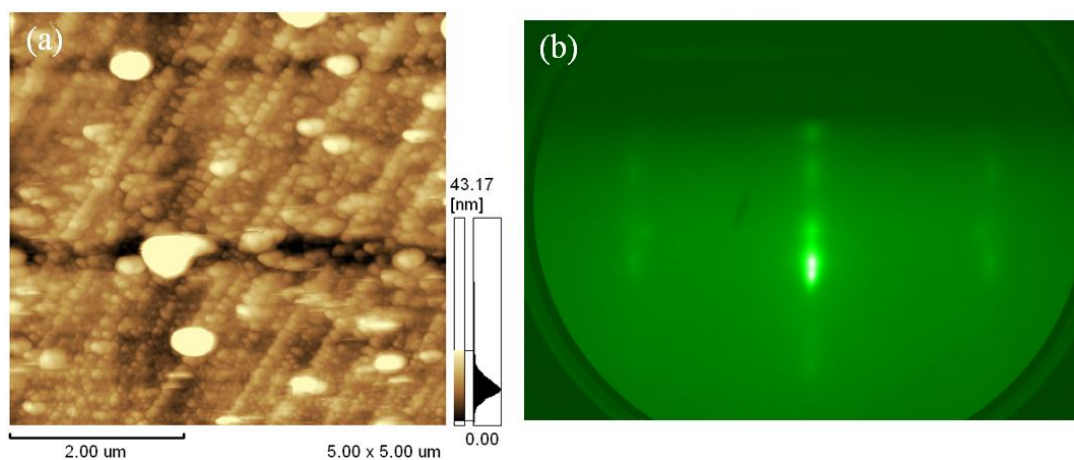


Figura 5.16: (a) Imagem de microscopia de força atômica e (b) Padrão de RHEED correspondente a um depósito de 96 minutos.

As imagens de AFM, obtidas nos depósitos com tempos de 24 e 96 min indicam o aparecimento dos terraços atômicos do GaAs após dessorção da camada de óxidos nativos. Podemos ainda constatar uma clara indicação de migração de material para as bordas dos terraços atômicos, onde se observa a disposição de aglomerados globulares com tamanhos entre 30 e 70 nm. Tendo em vista a conhecida mobilidade e tendência a segregação dos átomos de Ga nas superfícies de substratos GaAs, é possível que as estruturas globulares nas imagens AFM tenham origem em estruturas ricas em Ga. A evolução do caráter bidimensional (2D) para o tridimensional (3D) do padrão de RHEED, mostrados na Figuras 5.15(b) e 5.16(b), para depósitos correspondentes a 24 e 96 minutos é condizente com o aumento da rugosidade superficial determinado a partir das imagens AFM. Entre 24 e 96 min observa-se um aumento de rugosidade média superficial de 2,51 para 7,43 nm. Esse aumento pode ser entendido pelo aumento da quantidade de material disponível para a segregação nas bordas de terraços.

O aumentando do tempo de deposição para 120 minutos observa-se a formação das estruturas granulares com tamanho médio ao redor de 50 nm, mas as bordas de terraço atômico desaparecem devido ao recobrimento compacto da camada depositada. Na Figura 5.17 são mostradas as imagens AFM das amostras correspondentes aos depósitos de 120 e 240 minutos, onde verificamos rugosidades quadráticas médias respectivamente iguais a 4,06 nm e 1,37 nm. O recobrimento uniforme do substrato tende a reduzir a sua rugosidade superficial. Porém, verificamos que com o aumento do tempo de depósito os recobrimentos evoluem de monocristalinos para policristalinos, conforme as análises de RHEED mostradas na Figura 5.2.

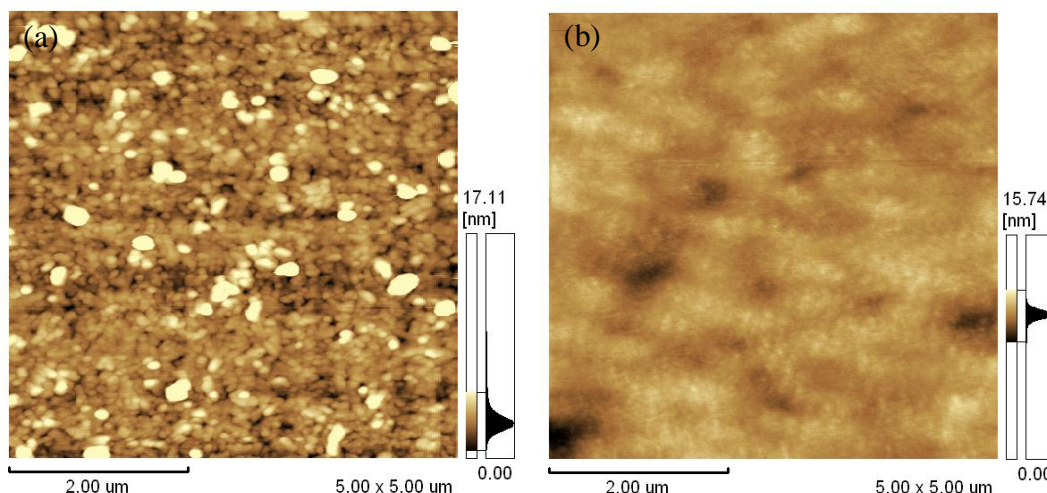


Figura 5.17: Imagens de microscopia de força atômica correspondentes a depósitos de (a) 120 minutos e (b) 240 minutos.

No depósito realizado em 240 minutos observamos uma suavização maior da superfície. A redução da rugosidade superficial tende ao valor próximo a rugosidade média inicial dos substratos de GaAs após a dessorção térmica da camada de óxidos nativos. Isso sugere um processo de recobrimento uniforme do substrato que tende a preencher os poços rasos preexistentes na superfície inicial do substrato, a coalescer os aglomerados globulares que nucleiam preferencialmente nas bordas de terraços atômicos do substrato e preservar o perfil dos terraços. Os mecanismos de relaxação e/ou difusão ativados termicamente pelos recozimentos certamente também contribuem para a suavização da morfologia superficial dos depósitos.

### 5.2.3 Análise composicional

A técnica de XPS foi usada na identificação dos elementos químicos e do(s) estado(s) químico(s) que o elemento se encontra. Ressaltamos que essa análise química é realizada a partir da discriminação das energias cinéticas e da intensidade dos fotoelétrons ejetados das camadas atômicas mais próximas à superfície dos depósitos. As análises *in situ* feitas em diferentes etapas do crescimento permitem monitorar diretamente a chamada frente de crescimento das camadas.



Na Figura 5.18 é mostrado o espectro de XPS *in situ* correspondente ao nível de energia de caroço eletrônico Ga 2p<sub>3/2</sub> obtido a partir da superfície do substrato de GaAs(111)B após a dessorção da camada de óxidos nativos. Nesse espectro de XPS, exemplificamos a contribuição do perfil de fundo (*background*) resultante dos processos de perda de energia que ocorrem quando os fotoelétrons são ejetados. Essa forma do *background* depende do material sob análise e pode ter variações significativas com a energia. Adotou-se extrair o perfil de fundo através do método de Shirley iterativo. A faixa de energia de ligação escolhida para análise deste nível de energia de caroço eletrônico foi de 1111 a 1124 eV, sendo este intervalo mantido para todas as análises realizadas antes e depois da deposição das ligas de MnGa.

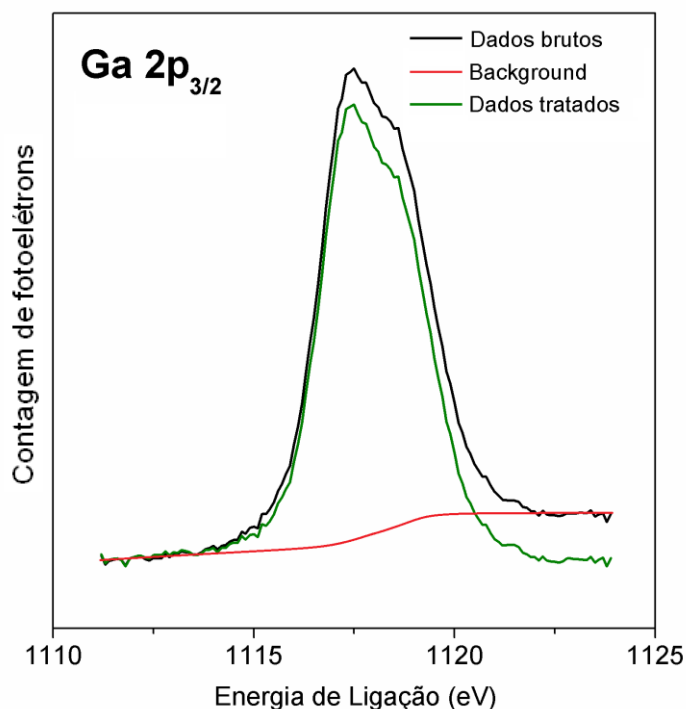


Figura 5.18: Espectro de XPS do nível de energia de caroço Ga 2p<sub>3/2</sub> gerado *in situ* a partir da superfície do substrato de GaAs(111)B após a dessorção da camada de óxidos nativos. São mostrados o perfil do *background* e os espectros antes e depois da subtração do *background*.

Na Figura 5.19 mostramos a atenuação da intensidade do espectro de XPS correspondente ao fotopico As 2p. Iniciando com o sinal da superfície de GaAs obtida após a dessorção térmica, a seqüência de espectros foi registrada em diferentes estágios do crescimento de uma liga MnGa sobre a superfície do GaAs(111)B. Como a profundidade de escape dos fotoelétrons associados ao



fotopico As 2p (e também Ga 2p) é aproximadamente  $\lambda = 0,8$  nm e a atenuação exponencial da intensidade do sinal do fotopico do As 2p em 30 min corresponde a aproximadamente 28 %, podemos estimar uma taxa de recobrimento do substrato de aproximadamente 0,2 nm/min. A espessura  $t$  do recobrimento de MnGa sobre o substrato de GaAs pode ser estimada de acordo com a seguinte equação:  $t = \lambda \cdot \ln[1 + I_{As2p}(t)/I_{As2p}(0)]$ , onde  $I_{As2p}$  é a intensidade do fotopico do As 2p.

Portanto, a taxa de crescimento da liga com estequiometria próxima a  $Mn_{50}Ga_{50}$  ou MnGa, sob as condições de crescimento usadas, é da ordem de 0,2 nm/min. Essa taxa de crescimento de camadas da liga MnGa é mantida constante em todos os experimentos de XPS descritos nessa seção. A fabricação de praticamente todas as amostras descritas nessa tese de doutorado foi realizada nessa mesma taxa de crescimento.

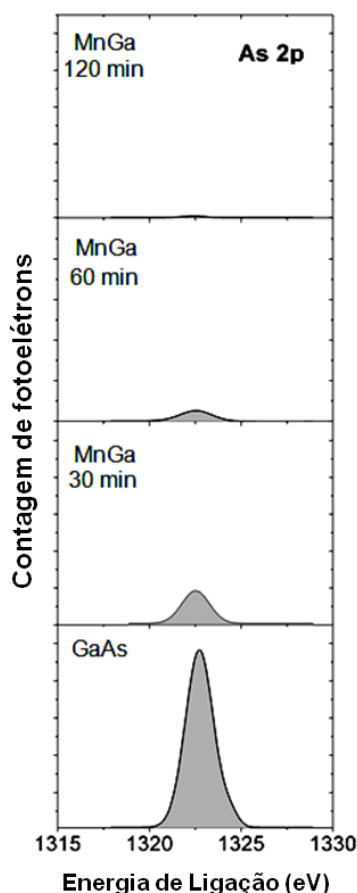


Figura 5.19: Evolução dos espectros de XPS *in situ* para o nível de caroço As 2p durante o processo de crescimento de um filme de MnGa sobre o substrato de GaAs. A intensidade do sinal de fotoemissão As 2p decai exponencialmente.

Na Figura 5.20 são mostrados os espectros de XPS do nível de energia de caroço eletrônico correspondente ao Ga  $2p_{3/2}$  gerados a partir da superfície do substrato de GaAs(111)B após dessorção térmica e após o recobrimento por um filme de MnGa. Inicialmente observamos um fotopico centrado em 1117 eV que é associado ao substrato de GaAs. Após 30 minutos de deposição da liga MnGa esse fotopico aparece deslocado de aproximadamente 1,2 eV em direção a uma menor energia de ligação relativa ao fotopico do GaAs.

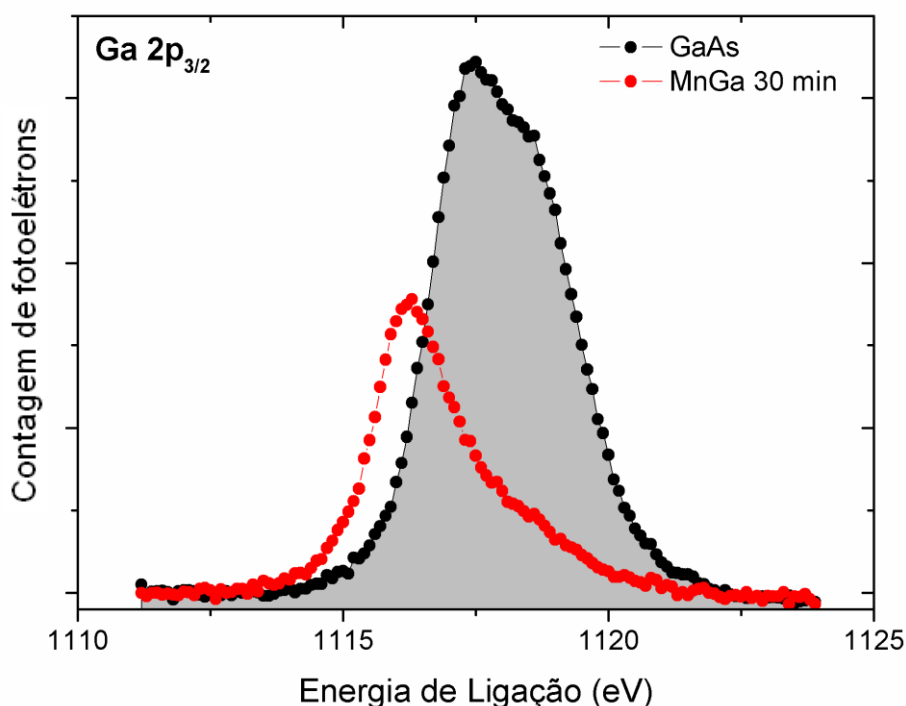


Figura 5.20: Espectros de XPS *in situ* para o nível de caroço Ga  $2p_{3/2}$  obtidos a partir da superfície do substrato de GaAs livre de óxidos interfaciais antes e após o recobrimento por uma liga de MnGa.

O espectro de XPS *in situ* do fotopico Ga  $2p_{2/3}$  obtido a partir da superfície de GaAs após a dessorção térmica dos óxidos nativos mostrou uma superfície livre de oxigênio e de carbono. Isso permite a determinação precisa da posição desses fotopicos. No entanto, cabe lembrar que a largura total a meia altura do fotopico deste GaAs é ligeiramente assimétrica e maior do que aquela observada para camadas atômicas mais lisas e perfeitamente reconstruídas de GaAs, contendo apenas degraus de terraços atômicos (sem imperfeições tipo “pits”).

O processo de dessorção térmica da camada de óxidos inevitavelmente gera rugosidade superficial e introduz desordem nos sítios atômicos superficiais que são responsáveis pelo alargamento do fotopico do Ga 2p. Cabe ressaltar ainda que não se observa qualquer evidência do sinal do fotopico do O 2p.

Uma análise detalhada do fotopico Ga 2p<sub>3/2</sub> proveniente do recobrimento de MnGa após os primeiros 30 minutos de crescimento, nos permite identificar pelo menos duas outras componentes espectrais, conforme ilustrado na Fig. 5.21. De acordo com essa deconvolução espectral, identificamos uma componente espectral de baixa intensidade centrada em aproximadamente 1117 eV e uma outra a 1,2 eV em direção a menor energia de ligação em relação a primeira. A contribuição espectral de menor energia de ligação pode ser atribuída ao estado de oxidação Ga<sup>2+</sup> [5.21] e, provavelmente, deve-se à ligação metálica decorrente da formação da liga MnGa na superfície. A outra contribuição identificada possui maior energia de ligação. Ela poderia ser atribuída a sub-óxidos no estado de oxidação Ga<sup>3+</sup>. As identidades possíveis deste estado de oxidação incluem Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GaAsO<sub>4</sub>, Ga(AsO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, assim como, Ga(OH)<sub>3</sub> [5.9]. Porém, a presença destes sub-óxidos não é condizente com a ausência do sinal do fotopico do O 2p na interface da superfície inicial. Claramente, isso sugere que os sinais nessas energias de ligação não são devidos aos sub-óxidos, e sim as ligações Ga-Mn, interações Ga-Ga perturbadas devido à presença dos átomos de Mn e interações do Ga com átomos de As, eventualmente ainda expostos na superfície. Uma contribuição associada ao Ga metálico (Ga<sup>0</sup>) pode ainda ser observada nesse estágio de recobrimento do GaAs pela camada de MnGa.

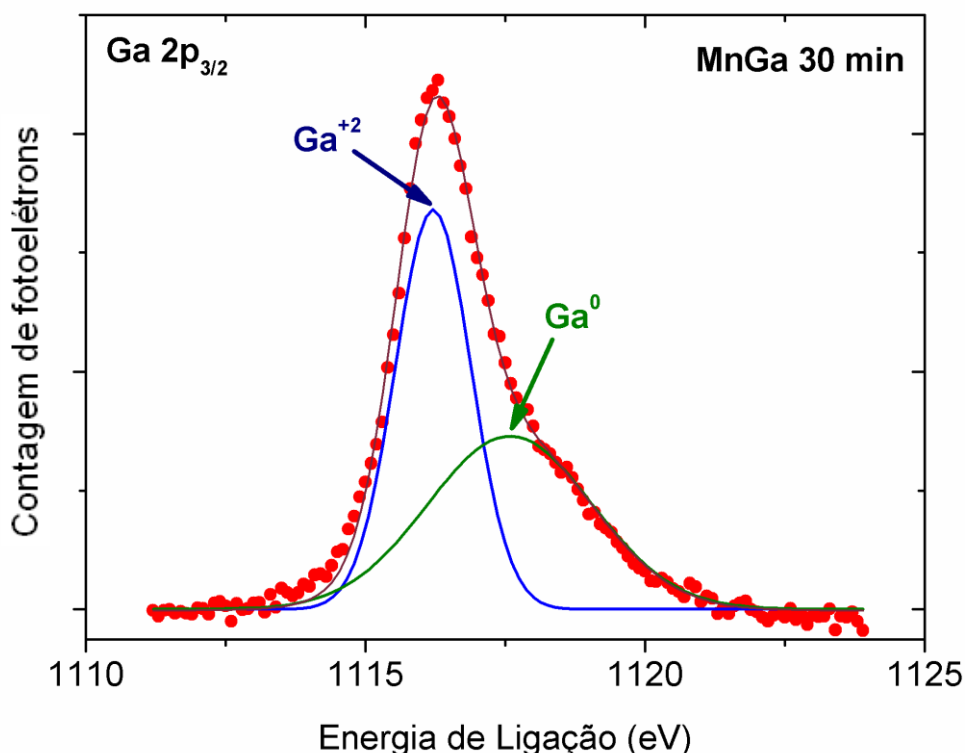


Figura 5.21: Espectros de XPS *in situ* para o nível de energia de caroço Ga 2p correspondente ao depósito de MnGa por 30 minutos. É mostrada uma deconvolução do fotopico em duas componentes espectrais.

Os espectros de XPS obtidos *in situ* dos fotopicos Ga 2p<sub>3/2</sub> e Ga 2p<sub>1/2</sub> em diferentes etapas do crescimento da camada de MnGa são mostrados na Figura 5.22. Utilizando como referência os espectros provenientes da superfície de partida do GaAs, podemos verificar a evolução dos fotopicos durante etapas do crescimento da camada e também após o recozimento da amostra numa temperatura de 400 °C durante 30 minutos. Podemos observar que a energia de ligação para o nível de caroço do Ga 2p permaneceu praticamente a mesma para as coberturas de 30, 60 e 120 minutos. Porém, é possível identificar um pequeno deslocamento em direção às energias de ligação maiores no espectro de XPS obtido após o recozimento da amostra. Esse deslocamento pode indicar um processo de relaxação termoestrutural e/ou algum mecanismo de difusão ativado termicamente. Constatamos ainda que o desdobramento spin-órbita de ~ 27 eV entre os fotopicos 2p<sub>3/2</sub> e 2p<sub>1/2</sub> nesse painel de espectros é consistente com a presença do Ga no estado 2+ de valência.

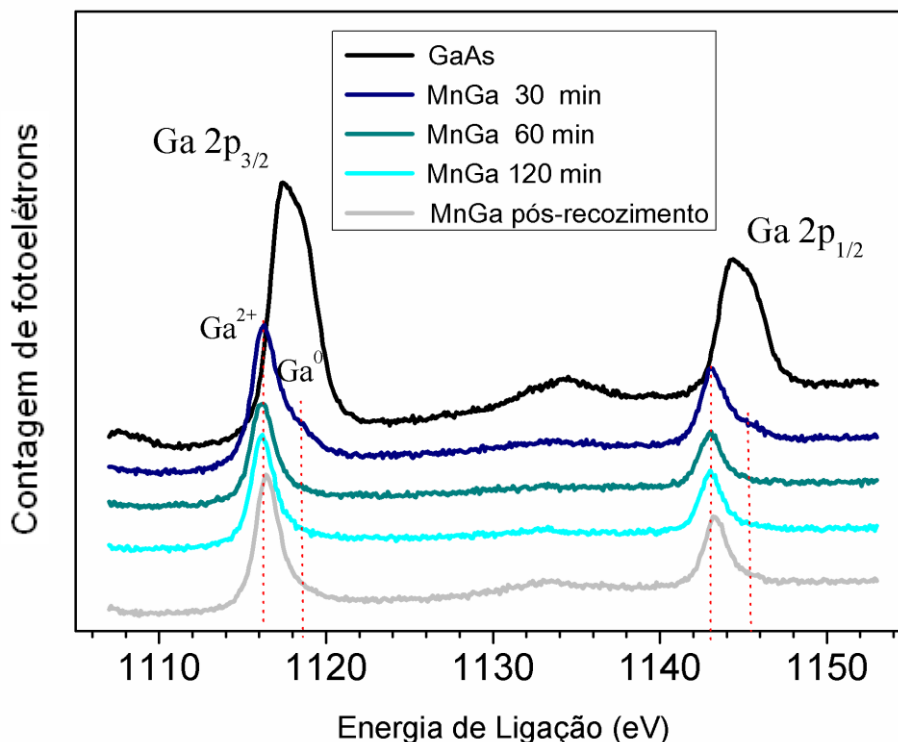


Figura 5.22: Espectros de XPS para o nível de energia de caroço Ga 2p obtidos após dessorção térmica dos óxidos da superfície do substrato GaAs, durante etapas de crescimento da camada MnGa e pós-recozimento o recozimento da camada final em 400 °C durante 30 minutos. As linhas verticais tracejadas indicam a posição do Ga em diferentes estados de valência.

Na Figura 5.23 é mostrado o espectro de XPS para o nível de caroço do Mn 2p<sub>3/2</sub>. Através da deconvolução do fotopico Mn 2p<sub>3/2</sub> proveniente da superfície da camada de MnGa após 30 minutos de codeposição, foi possível identificar duas componentes espectrais. A primeira componente espectral corresponde ao manganês metálico Mn<sup>0</sup> que aparece com a energia de ligação de 638,8 eV. O Mn<sup>0</sup> é de fato o único estado químico do manganês, que poderia apresentar um pico de fotoemissão com tão baixa energia ligação. Podemos ainda identificar um segundo pico com energia de ligação ao redor de 640,1 eV. Como o espectro de XPS do nível de caroço Mn 2p não apresenta qualquer estrutura de satélite para este intervalo de energia de ligação, isto indica que, o manganês se encontra no estado Mn<sup>+2</sup> de valência na fase inicial da nucleação e do crescimento da camada. Claramente, a observação unicamente dos estados 2+ de valência tanto para o Ga quando para o Mn

durante o crescimento da camada é determinante para a formação homogênea da liga MnGa após a etapa de recozimento.

Um fotopico com estrutura semelhante, mas com energia de ligação mais elevada é relatada para materiais como MnO [5.10] e manganês di-haletos [5.11], em que átomos de manganês têm cinco elétrons 3d desemparelhados. Isto corrobora a presença de  $\text{Mn}^{2+}$  na liga formada.

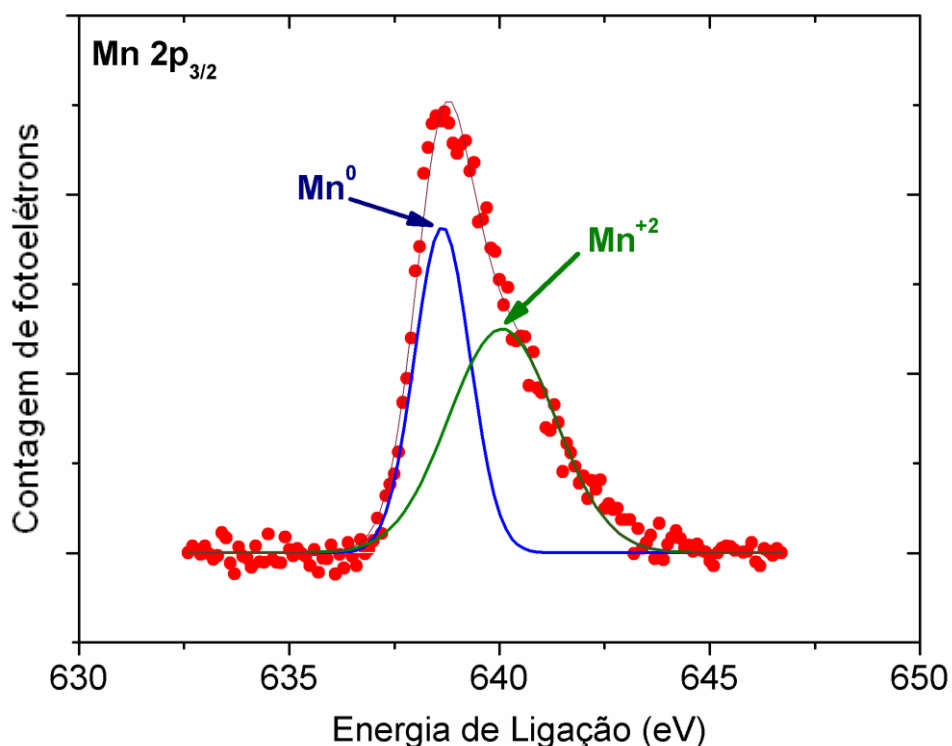


Figura 5.23: Espectros de XPS *in situ* para o nível de energia de caroço Mn 2p correspondente ao depósito de MnGa por 30 minutos. São mostradas as duas componentes espectrais do fotopico e a curva de ajuste final.

Os espectros XPS *in situ* dos fotopicos Mn 2p<sub>3/2</sub> e Mn 2p<sub>1/2</sub> obtidos durante as diferentes etapas do crescimento da camada de MnGa e pós-recozimento são mostrados na Figura 5.24.

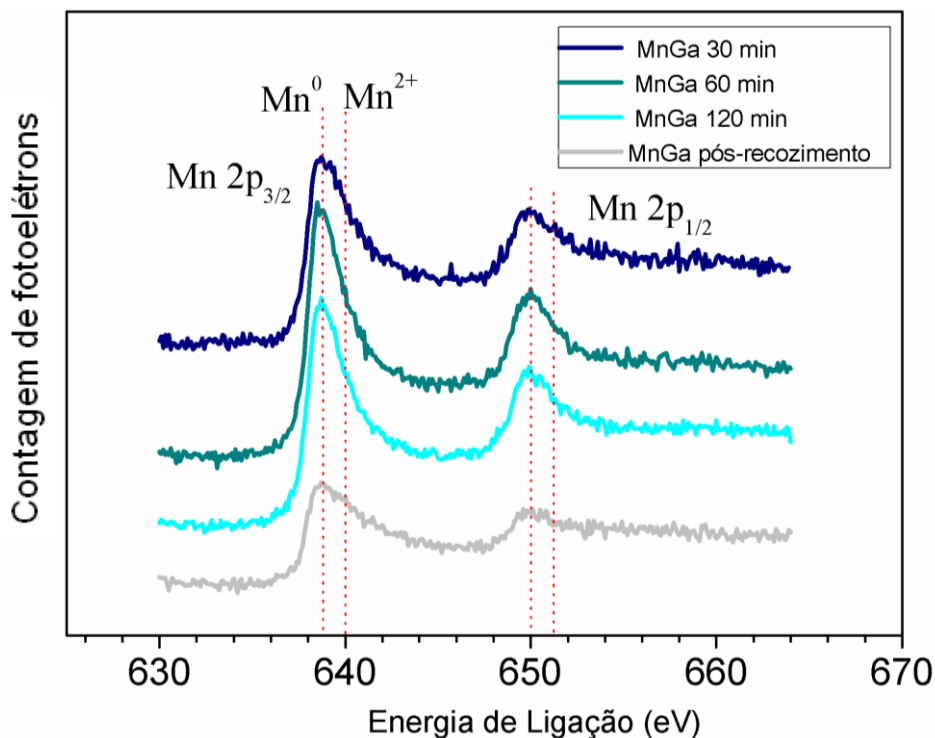


Figura 5.24: Espectros de XPS para o nível de energia de caroço Mn 2p obtidos imediatamente após dessorção térmica dos óxidos da superfície do substrato GaAs, durante etapas de crescimento da camada de MnGa e após o recozimento da camada final à 400 °C durante 30 minutos. As linhas verticais tracejadas indicam a posição do Mn em diferentes estados de valência.

A presença de Mn<sup>+2</sup>, juntamente com Mn<sup>0</sup> é um forte indicativo da interação entre o Mn e Ga desde a fase inicial do recobrimento. Conjuntamente com a mudança dos fotopicos Ga 2p para uma menor energia de ligação em relação ao pico proveniente da superfície de GaAs, isso sugere que um novo composto é formado na interface desde os primeiros estágios de recobrimento. Não podemos excluir uma reatividade interfacial com a superfície do GaAs e processos de (inter)difusão pós-recozimento, mas os espectros de XPS tanto do Mn 2p como do Ga 2p são condizentes com a formação homogênea da liga MnGa. A atenuação exponencial do fotopico As 2p sem evidência de mudança na energia de ligação nos dá outro argumento para estabelecer a presença da liga MnGa sem compostos intermediários. O desdobramento spin-órbita de ~11.5 eV entre os fotopicos Mn 2p<sub>3/2</sub> e Mn 2p<sub>1/2</sub> é condizente com valores tabelados do estado químico Mn<sup>2+</sup>.

O tratamento térmico realizado em 400 °C durante 30 minutos auxilia na estabilização da estrutura cristalina TZB descrita na Seção 5.2.1. Aqui, observamos que o recozimento térmico não altera significativamente nem a proporção e nem a posição em energia dos fotopicos do Ga 2p e do Mn 2p, indicando que a estabilização química da liga ocorre já ao final do processo de crescimento. A etapa de recozimento fornece energia de ativação para o arranjo de curto alcance dos átomos da camada crescida, promovendo a estabilização da fase tetragonal tipo zinco-blenda.

A tabela 5.1 mostra a composição química superficial dos recobrimentos durante as fases de crescimento da camada de MnGa e após o recozimento. Os resultados obtidos com a análise de XPS indicam a formação de uma liga estequiometria média de 52,8% de Mn e 47,2% de Ga.

	(%) Mn	(%) Ga
<b>30 min</b>	52,5	47,5
<b>60 min</b>	53,2	46,8
<b>120 min</b>	52,8	47,2
<b>Pós-recozimento</b>	52,6	47,4

Tabela 5.1: Composição química superficial relativa de Mn e Ga estimada a partir da área integrada dos fotopicos dos níveis de energia de corço Mn 2p<sub>3/2</sub> e Ga 2p<sub>3/2</sub>. O levantamento das estequiometrias, levando em conta os fatores de sensibilidade atômicas tabelados, foi obtido durante etapas de crescimento e pós recozimento da camada de MnGa.

Um leve aumento da intensidade do fotopico de As 2p é comumente observado após os recozimentos das camadas de MnGa. Esse aumento de intensidade é indicador da presença de As superficial. No entanto, constatamos que esse sinal de XPS do As 2p pode ser removido facilmente após um suave e curto bombardeamento por feixe de argônio da superfície das amostras no interior da câmara de análise de XPS. Essa fácil extinção do sinal XPS do As é um forte indicativo de sua presença apenas na superfície das camadas depositadas ou em regiões do porta-amostra também expostas ao feixe de raios-x usado para excitação dos fotoelétrons. Não há qualquer indicativo de uma contaminação por As das camadas depositadas ou da formação de



compostos intermediários contendo As. Duas possíveis explicações para a identificação de As na etapa de pós-recozimento são o seu reconhecido comportamento surfactante e o possível afloramento e migração de átomos de As a partir das bordas do substrato. Esse último caso é também responsável pela identificação de contaminações superficiais de algumas amostras pelo índio, usado na colagem dos substratos de GaAs sobre os porta-mostras de molibdênio.

De acordo com as análises de XPS realizadas com o aumento do tempo de crescimento a composição superficial não é alterada significativamente e tende claramente a manter a estequiometria da liga com a formação de um composto de  $\text{Mn}_{53}\text{Ga}_{47}$  desde os primeiros estágios de recobrimento.

#### 5.2.4 Análise Magnética

A caracterização magnética das amostras foi realizada utilizando o magnetômetro de amostra vibrante (VSM) do sistema de medidas PPMS Evercool II, fabricado pela Quantum Design, instalado no Laboratório de Caracterização Magnética de Materiais da UFPR.

Na Figura 5.25 são mostrados os ciclos de histerese típicos obtidos para as amostras de  $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}/\text{GaAs}(111)$  com 5 nm de espessura ( $x = 52,5\%$ ,  $t_d = 24$  min,  $T_s = 50$  °C,  $T_{\text{Mn}} = 714$  °C,  $T_{\text{Ga}} = 700$  °C e posterior recozimento durante 30 minutos a 400 °C). Essas medidas foram realizadas com o campo magnético (**H**), aplicado paralelo ao plano dos filmes.

Na Figura 5.25(a) são apresentadas as curvas de magnetização obtidas entre temperaturas de 10 a 300 K. As curvas de magnetização em função do campo aplicado e da temperatura dessas amostras demonstram comportamento típico de um material ferromagnético.

Na Figura 5.25(b) podemos observar que a magnetização de saturação apresenta uma redução em função do aumento da temperatura da amostra entre 10 e 300 K. Este comportamento é perfeitamente compatível com um material ferromagnético com  $T_c > 300$  K, mas revela uma forte variação

percentual  $\Delta M_s/M_s(10K) \sim 20\%$ . Esse percentual de redução de  $M_s$  é cerca de uma ordem de grandeza maior que o observado nas ligas  $\delta$ -MnGa com estrutura tetragonal de corpo centrado. De acordo com a caracterização estrutural apresentada na Seção 5.2.1 o caráter metaestável da estrutura TZB é certamente um fator importante a ser considerado nesse caso.

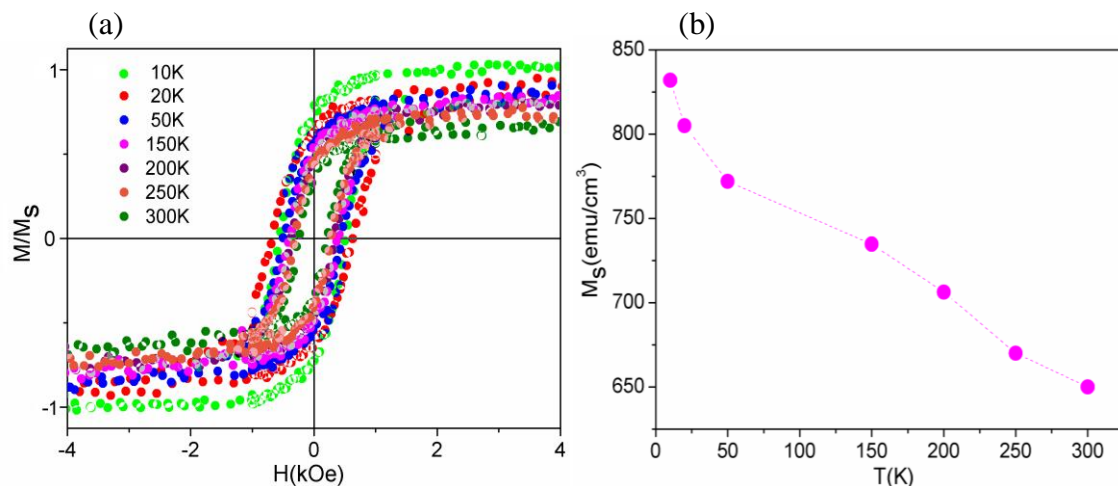


Figura 5.25: (a) Ciclos de histerese magnética medidos em diferentes temperaturas e (b) a magnetização de saturação como uma função da temperatura de uma epicamada de  $Mn_xGa_{1-x}$  com 5 nm de espessura.

Para verificarmos a anisotropia magnética desta amostra de  $Mn_xGa_{1-x}$  com 5 nm de espessura foram realizadas medidas de curvas de magnetização com campo magnético aplicado ao longo de diferentes direções. Na Figura 5.26 mostramos os ciclos de histerese de uma amostra MnGa com espessura de 5 nm, medidos em temperatura ambiente, com  $\mathbf{H}$  aplicado fora do plano do filme e paralelo às projeções dos eixos cristalográficos  $c$  e  $a$  no plano do filme. A magnetização de saturação obtida no plano foi  $M_s = 650 \text{ emu/cm}^3$ , que corresponde a  $12,9 \mu_B$  por célula TZB ou  $3,2 \mu_B$  por átomo de Mn. As magnetizações remanentes ( $M_R$ ), obtidas com  $\mathbf{H}$  ao longo dos eixos  $c$  e  $a$  são respectivamente cerca de 50% e 36% da magnetização de saturação ( $M_s$ ). Os campos coercivos ( $H_C$ ) são cerca de 210 Oe para as projeções no plano. Fora do plano o ciclo de histerese revelou  $M_R$  sendo cerca de 6% da  $M_s$  com  $H_C = 110 \text{ Oe}$ .

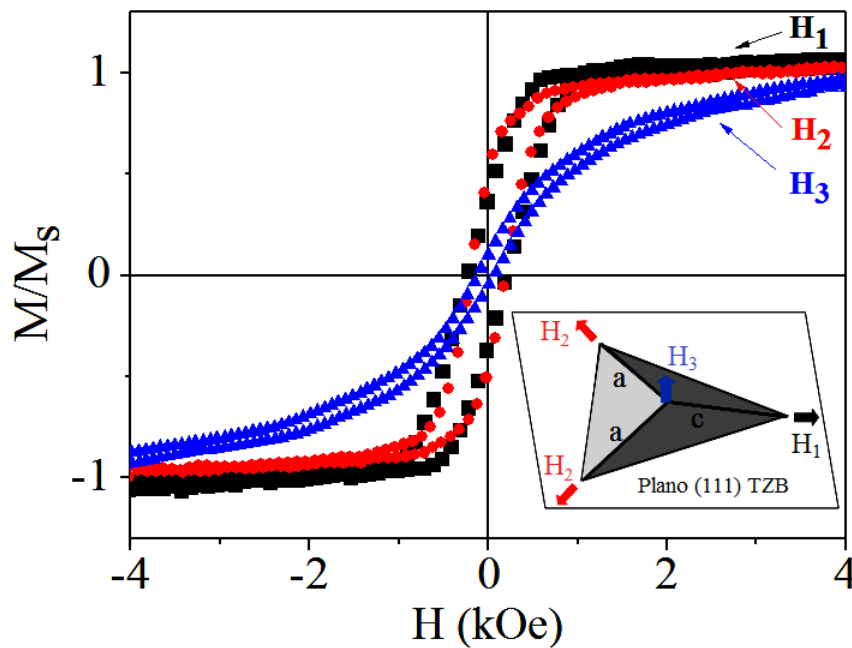


Figura 5.26: Ciclos de histerese medidos a 300 K com o campo magnético aplicado ao longo de diferentes eixos cristalográficos relativos ao plano (111) de uma epicamada MnGa/GaAs. A inserção mostra os eixos cristalográficos e as orientações do campo magnético aplicados. Nesses experimentos,  $H_1$  e  $H_2$  encontram-se no plano do filme e  $H_3$  ao longo da normal do filme.

Os ciclos de histerese medidos com o campo aplicado ao longo das direções indicadas por  $H_1$  e  $H_2$  na Figura 5.26 apresentam valores muito semelhantes para a magnetização de saturação ( $M_s$ ) e o campo coercivo ( $H_c$ ). Apesar das diferenças significativas nos valores de magnetização remanente, a anisotropia magnética no plano é fraca.

Constatamos ainda que o plano do filme apresenta uma fácil magnetização independentemente da direção adotada. Ou seja, temos praticamente um plano de fácil magnetização com baixa anisotropia ao longo das direções  $H_2$  e  $H_1$ . Claramente a magnetização no plano da amostra difere a magnetização fora do plano que atinge a saturação em 40 kOe. Este valor é muito mais elevado do que o campo de anisotropia de forma estimado em  $4\pi M_s \sim 8,2$  kOe. O modelo de Stoner-Wohlfarth [5.12], rigorosamente aplicável para monodômios ferromagnéticos, pode ser aqui utilizado apenas para estimar uma constante de anisotropia magnética efetiva. Isso pode ser feito admitindo que o campo magnético de saturação fora do plano  $H_{sp}$  seja

equivalente ao campo de anisotropia  $H_K = 2K/M_S$ . Neste caso,  $H_{sp} \sim H_K \sim 4$  kOe, implicando em uma constante de anisotropia magnética efetiva  $K \sim 1,3 \times 10^7$  erg/cm<sup>3</sup>. Este valor de  $K$  é similar ao reportado para ligas  $\delta$ -MnGa com 56-59 % at. de Mn [5.13]. Portanto, esse valor de  $K$  indica que a anisotropia magnetocristalina é forte também nos filmes finos com estrutura TzB.

Nos filmes de MnGa os elétrons do orbital d dos átomos de Mn tem uma itinerância relativamente grande devido à hibridização com os elétrons do orbital p deslocalizados dos átomos de Ga. Devido a esta itinerância devemos considerar as restrições a que um elétron está sujeito em uma banda estreita em energia, como as banda 3d. Existem efeitos devidos ao princípio de exclusão de Pauli onde os elétrons de *spins* paralelos tendem a ficar mais afastados que elétrons de *spins* antiparalelos. Com o afastamento dos elétrons de *spins* paralelos, há a formação de um “vazio” na vizinhança dos elétrons que é chamado buraco de Fermi ou de troca. Devido a esse efeito, o potencial elétrico local é modificado, tornando-se mais atrativo. Assim, os efeitos repulsivos da força de Coulomb são reduzidos. Deste modo, a banda de energia de *spin* minoritário é deslocada para energias mais altas, acima do nível de Fermi, em relação aos elétrons d majoritários, devido às interações de troca. Como resultado disso, observamos um aumento da concentração de cargas em torno dos sítios atômicos de Mn com um número menor de elétrons com *spin down* em relação ao número de elétrons com *spin up* [5.22]. Isso favorece um arranjo ferromagnético para os filmes ultrafinos de MnGa. Não sabemos se esses resultados previstos para ligas  $\delta$ -MnGa com 56-59 % at. de Mn aplicam-se aos nossos filmes MnGa. Certamente, o cálculo de primeiros princípios da estrutura de bandas eletrônica, densidades de estado eletrônicas e configuração espacial dos momentos magnéticos orbital e de *spin* serão fundamentais para a compreensão do comportamento magnético das epicamadas MnGa/GaAs com estrutura TzB.

Como nos filmes de MnGa com estrutura TZB, a magnetização no plano é fracamente anisotrópica, podemos admitir que isso está correlacionado a estrutura cristalina. Sugerimos nesse trabalho a possibilidade de existir domínios epitaxiais equivalentes girados de  $120^\circ$  um em relação ao outro. Nesse caso, a disposição desses domínios epitaxiais poderia reduzir a anisotropia ao longo dos eixos cristalográficos  $a$  e  $c$ .

Adicionalmente, considerando que as estruturas magnéticas do MnGa são regidas pelo subnível 3d do Mn e podem ser em grande parte afetadas pela deformação da rede cristalina do filme [5.15], não devemos desprezar possíveis contribuições de anisotropia magnetoelástica, pois as camadas de MnGa com estrutura TZB tem uma distorção tetragonal com  $c/a \sim 1,1$ .

O valor estimado de  $3,2\mu_B$  por átomo de Mn para camadas de MnGa com estrutura TZB é maior do que os valores experimentais reportados anteriormente para as células de BCT do  $\delta$ -MnGa. Por exemplo, os valores de momento magnético entre  $0,7$  e  $1,2 \mu_B$  por átomo Mn foram relatados por Tanaka *et al.* [1] e referências nele contidas, bem como  $2,5 \mu_B$  por Mn átomo são encontrados por Bedoya-Pinto *et al.* [8]. Além disso, os valores calculados de  $2,5 \mu_B$  por Mn átomo relatados por Sakuma [19] e  $2,8 \mu_B$  por Mn átomo descrito por Yang *et al.* [14] para as células bct tensionadas são menores do que o nosso resultado atual.

Analisando os resultados experimentais obtidos para filmes de MnGa contendo 52,5% de Mn e diferentes espessuras verificamos que as curvas  $M \times H$  obtidas para as camadas de até 20 nm apresentaram ciclos de histerese muito semelhantes aos medidos na amostra com 5 nm de espessura. A Figura 5.27 mostra a dependência da magnetização de saturação no plano em função da espessura da camada depositada. Para camadas com espessura superior a 20 nm, observou-se uma significativa diminuição na magnetização de saturação. Isso indica que a estrutura TZB dos filmes ultrafinos de MnGa permite estabilizar grandes valores de magnetização de saturação.

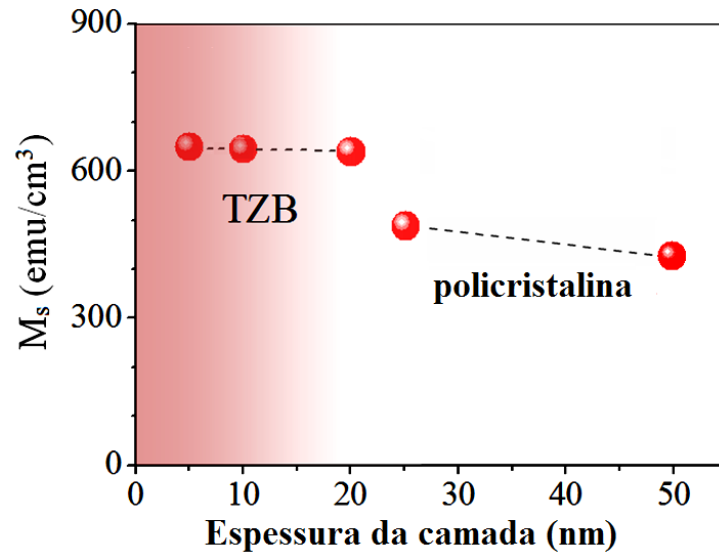


Figura 5.27: Influência da espessura na magnetização de saturação em 300 K para camadas de MnGa contendo 52,5% de Mn.

Verificamos também a que as propriedades magnéticas dos filmes ultrafinos de  $Mn_xGa_{1-x}$  são alteradas pela variação da estequiometria das camadas. A Figura 5.28 mostra os ciclos de histerese obtidos para filmes com 5 nm de espessura e  $x$  variando entre 52,5 e 60,0 %. As curvas  $M \times H$  foram medidas com  $H$  aplicado no plano ao longo da direção  $[0\bar{1}1]$ .

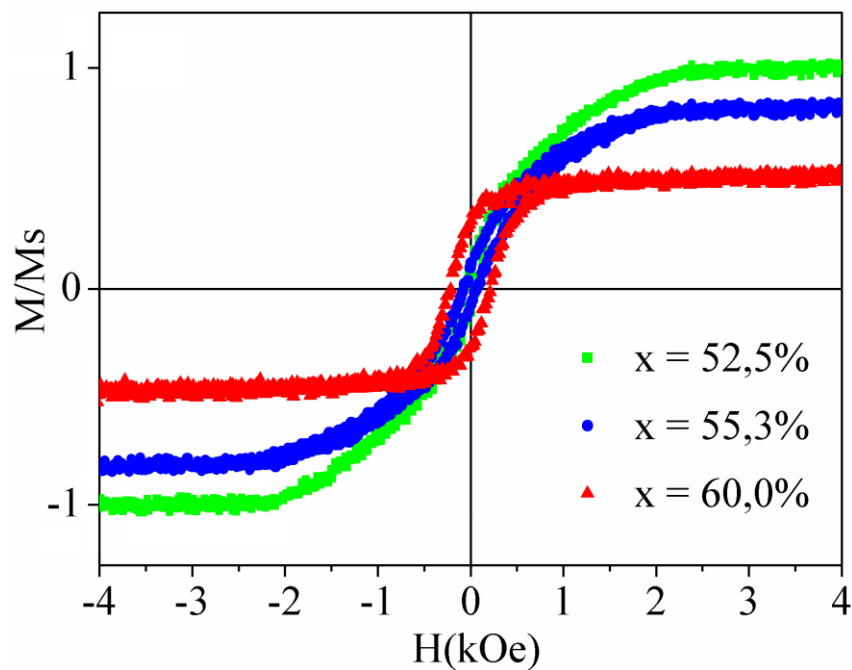


Figura 5.28: Ciclos de histerese magnética de filmes ultrafinos de  $Mn_xGa_{1-x}$ , medidos em temperatura ambiente.

Na Tabela 5.2 são apresentados os valores  $M_s$  e  $H_c$  extraídos das curvas  $M \times H$  da Figura 5.28. Os dados apresentados revelam a diminuição da magnetização de saturação e o aumento da coercividade quando os percentuais de Mn aumentam nos filmes ultrafinos de  $Mn_xGa_{1-x}$  com estrutura TZB.



x (% at. Mn)	$M_s$ (emu/cm <sup>3</sup> )	$H_c$ (Oe)
52,5	650 	210 
55,3	575	235
60,0	294	345

Tabela 5.2: Influência da estequiometria dos filmes na magnetização de saturação e coercividade das epicamadas de  $Mn_xGa_{1-x}/GaAs(111)$  com 5 nm de espessura.

A diminuição de  $M_s$  devido o aumento no teor de Mn da liga e a tendência oposta de  $H_c$  mostrada na Tabela 5.2 estão em concordância com estudos anteriores de ligas MnGa massivas [5.16] e de filmes finos de MnGa crescidos sobre substratos de GaAs [5.2, 5.13, 5.17] ou GaN [5.18, 5.19]. Em geral, o comportamento magnético das camadas epitaxiais  $Mn_xGa_{1-x}$  não depende apenas da composição da liga, mas é também sensível à deformação da rede cristalina e orientação cristalográfica. O estudo realizado por Wang *et al.* [5.20] mostrou que as propriedades magnéticas de filmes finos de MnGa podem ser alteradas pela escolha do substrato. Um estudo teórico realizado por Sakuma *et al.* [5.14] indica que as ligas  $Mn_xGa_{1-x}$  com excesso de átomos de Mn ( $x > 0,5$ ) podem apresentar um alinhamento antiparalelo dos momentos magnéticos na célula cristalina (estado ferrimagnético), conduzindo a uma diminuição da magnetização de saturação.

Em nossos filmes policristalinos com espessuras superiores a 20 nm verificamos alterações significativas nos ciclos de histerese. Na Figura 5.29 são mostrados a ciclos de histerese medido à temperatura ambiente, para os filmes policristalinos de  $Mn_xGa_{1-x}$  com 100 nm de espessura. Verificamos que, diferentemente dos filmes ultrafinos, a estequiometria dos filmes com 100 nm de espessura não altera significativamente os valores de  $M_s$  e  $H_c$  obtidos. Nestes filmes, contendo de 37 a 60% de Mn na sua composição, os valores de magnetização de saturação correspondem a cerca de 475 emu/cm<sup>3</sup>. Apesar

dos valores da magnetização de saturação serem menores do que os observados na maioria dos filmes ultrafinos, no entanto, as suas coercividades são muito maiores, com valores que chegam a 9 kOe.

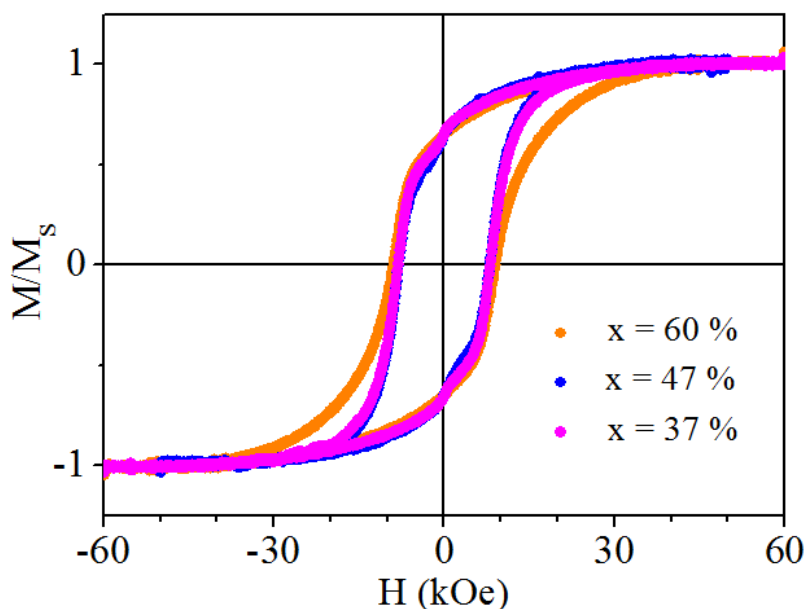


Figura 5.29: Curvas de histerese magnética dos filmes policristalinos de  $Mn_xGa_{1-x}/GaAs(111)$  com 100 nm de espessura, medidas à temperatura ambiente com  $H$  aplicado no plano ao longo da direção  $[0\bar{1}1]$ .

Em suma, filmes de ligas binárias Mn-Ga ricos em Mn crescidos sobre substratos de GaAs(111) apresentam propriedades cristalinas e magnéticas bastante distintas, dependendo da estequiometria e da espessura das camadas. Em particular, demonstramos a viabilidade de fabricar filmes ultrafinos com estequiometria próxima ao composto MnGa com uma estrutura cristalina tetragonal do tipo zinco-blenda. Esses filmes metaestáveis apresentam propriedades magnéticas interessantes do ponto de vista de física fundamental como também de aplicações na área de nanomagnetismo. Do ponto de vista da spintrônica, estes filmes possuem ainda potencial para apresentar uma polarização de spin próxima ao nível de Fermi, o que permitiria dentre outras possibilidades a manipulação de correntes polarizadas em spin.

Filmes policristalinos de MnGa foram igualmente obtidos e apresentam propriedades estruturais e magnéticas bastante próximas aos trabalhos previamente publicados por outros grupos de pesquisa. Os filmes policristalinos



de MnGa e  $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$  apresentam ciclos de histerese magnética com moderados valores de remanência ( $\sim 475 \text{ emu/cm}^3$ ) e altos valores de coercividade (até 9 kOe). Esses materiais com temperatura Curie superior à temperatura ambiente possuem alto potencial para aplicações como nanomagnetos na indústria de gravação e sensores magnética.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [5.1] L. DÄWERITZ, *Interplay of stress and magnetic properties in epitaxial MnAs films*. Rep. Prog. Phys. **69**:2581 (2006).
- [5.2] M. TANAKA, J. P. HARBISON, J. DEBOECK, T. SANDS, B. PHILIPS, T. L. CHEEKS, V. G. KERAMIDAS. *Epitaxial growth of ferromagnetic ultrathin MnGa films with perpendicular magnetization on GaAs*. Appl. Phys. Lett. **62**, p. 1565 (1993).
- [5.3] M. TANAKA. *Epitaxial ferromagnetic thin films and superlattices of Mn-based metallic compounds on GaAs*, Materials Science and Engineering, B **31**, p.117-125 (1995).
- [5.4] H. NIIDA, T. HORI, H. ONODERA, Y. YAMAGUCHI AND Y. NAKAGAWA. *Magnetization and coercivity of  $Mn_{3-\delta}Ga$  alloys with a  $D0_{22}$ -type structure*. J. Appl. Phys. **79**, 5946. (1996).
- [5.5] R. FEDER, T. LIGHT. *Precision Thermal Expansion Measurements of Semi-insulating GaAs*. J. Appl. Phys. **39**, 4870 (1968).
- [5.6] S. HÜFNER, *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*, Springer, 2ed (1996).
- [5.7] D.A. SHIRLEY, *High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold*, Phys. Rev. B, **5**, 4709 (1972).
- [5.8] A.R. WILLIAMS, N.D. LANG, *Core-Level Binding-Energy Shifts in Metals*, Phys. Rev. Lett., **40**, 954, (1978).
- [5.9] M. MILOJEVIC, C. L. HINKLE, E.M. VOGEL and R.M. WALLACE, “*Interfacial Chemistry of oxides on III-V Compound Semiconductors*,” in *Fundamentals of Compound Semiconductor MOSFETs*, ed. P. Ye and S. Oktyabrsky, Springer, p.144 (2010).
- [5.10] F. PARMIGIANI, L. SANGALETTI, *Fine structures in the X-ray photoemission spectra of MnO, FeO, CoO, and NiO single crystals*, J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom. **98-99**, 287 (1999).
- [5.11] M. TAGUCHI, T. UOZUMI, A. KOTANI, *Theory of X-Ray Photoemission and X-Ray Emission Spectra in Mn Compounds*, J. Phys. Soc. Jpn, **66**, 247 (1997).
- [5.12] E.C. STONER, E.P. WOHLFARTH, *A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys*, Phil. Trans. Roy. Soc. Lon. A, Math and Phys. Sci. **240**, 826 (1948).
- [5.13] W. VAN ROY, H. AKINAGA, S. MIYANISHI, *Interlayer coupling and magnetoresistance of MnGa-based trilayers with semiconducting, antiferromagnetic, and ferrimagnetic spacer layers*, Phys. Rev. B **63**, 184417 (2001).

- [5.14] A. SAKUMA. *Electronic structures and magnetism of CuAu-type MnNi and MnGa*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **187**, p. 105-112 (1998).
- [5.15] Z. YANG, J. LI, D. WANG, K. ZHANG, X. XIE. *Electronic structure and magnetic properties of  $\delta$ -MnGa*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **182**, p. 369-374 (1998).
- [5.16] T.A. BITHER, W.H. CLOUD, *Magnetic Tetragonal  $\delta$  Phase in the Mn-Ga Binary*, J. Appl. Phys. **36**, 1501 (1965).
- [5.17] K. KRISHNAN, *Ferromagnetic  $\delta$ -Mn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub> thin films with perpendicular anisotropy*, Appl. Phys. Lett. **19**, 2365 (1992).
- [5.18] E. LU, D.C. INGRAM, A.R. SMITH, J. W. KNEPPER, F. Y. YANG. *Reconstruction Control of Magnetic Properties during Epitaxial Growth of Ferromagnetic Mn<sub>3- $\delta$</sub> Ga on Wurtzite GaN(0001)*. Phys. Rev. Lett. **97**, p.146101 (2006).
- [5.19] A. BEDOYA-PINTO, C. ZUBE, J. MALINDRETOS, A. URBAN, A. RIZZI, *Epitaxial  $\delta$ -Mn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub> layers on GaN(0001): Structural, magnetic, and electrical transport properties*, Phys. Rev. B, vol. **84**, p. 104424 (2011).
- [5.20] K. WANG, E. LU, J. W. KNEPPER, F. YANG, A.R. SMITH. *Structural controlled magnetic anisotropy in Heusler L1<sub>0</sub>-MnGa epitaxial thin films*, Applied Physics Letters, **98**, 162507 (2011).
- [5.21] A.W. ARINS, H.F. JURCA, J. ZARPELLON, J. VARALDA, I.L. GRAFF, A.J.A. DE OLIVEIRA, W. H. SCHREINER, D.H. MOSCA, *Tetragonal zinc-blende MnGa ultra-thin films with high magnetization directly grown on epi-ready GaAs(111) substrates*, Applied Physics Letters, **102**, 102408 (2013).
- [5.22] B.D. CULLITY, C. D. GRAHAM, *Introduction to Magnetic Materials*, second edition, Wiley-IEEE Press (2008).

## Capítulo 6

### *Conclusões*

A primeira conclusão desse trabalho é que durante a fase de preparação de substratos através da dessorção da camada de óxidos nativos do GaAs(111)B realizados em 580 °C é possível estabilizar uma superfície constituída por terraços atômicos de planos cristalinos (111) com reconstrução (1 x 1) com terminação em átomos de arsênio. Como o processo de dessorção térmica ocorre sem fluxo de As há uma diminuição nos níveis de As na superfície do substrato, o que estabiliza a superfície numa reconstrução conhecida como (1 x 1)<sub>HT</sub>. Essa superfície livre de óxidos de acordo com análises de espectroscopia de fotoelétrons reflete a morfologia da superfície do substrato de GaAs semi-isolante (não-dopado), fornecido pela empresa AXT, que possui uma densidade nominal entre 1500 e 5000 poços rasos (profundidade de algumas poucas camadas atômicas) por centímetro quadrado. A presença desses poços rasos é responsável pelo aparecimento de linhas de difração descontínuas no padrão de difração de RHEED dos substratos após o processo de dessorção térmica.

Podemos considerar que a superfície do substrato permaneceu estável após a dessorção térmica, pois os padrões de RHEED obtidos durante e após o resfriamento da amostra até a temperatura ambiente não apresentaram mudanças significativas.

Estabelecemos um procedimento para o crescimento de filmes ultrafinos de  $Mn_xGa_{1-x}$  com  $x = 52,5\%$ . Para isto ocorrer as temperaturas de operação das células de evaporação são:  $T_{Mn} = 714$  °C e  $T_{Ga} = 700$  °C. A temperatura dos substratos foram  $T_s = 50$  °C e o tempo de crescimento usado foi  $t_d = 24$  minutos. Subseqüentemente, os depósitos foram aquecidos e recozidos a 400 °C durante 30 minutos, usando o forno do porta-amostra. As análises realizadas *in situ* com as técnicas RHEED e XPS e *ex situ* usando XRD e TEM,

confirmaram o crescimento heteroepitaxial de filmes de  $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$  ( $x = 52,5\%$ ) com 5 nm de espessura. O padrão de RHEED característico dessas camadas ultrafinas pós-recozimento revela linhas de difração finas e bem definidas, evidenciando a formação de um filme cristalino com baixa rugosidade. As análises de XPS indicam a formação de uma liga de Mn-Ga com 52,5% de átomos de Mn. A análise dos espectros de XPS nas regiões de níveis de caroço em torno do Mn 2p e Ga 2p mostram a interação entre o Mn e Ga, desde a fase inicial de crescimento, indicando que um composto é formado na interface desde os primeiros estágios de recobrimento. Além da observação de Mn metálico no estágio inicial de crescimento é verificada a presença de sítios  $\text{Mn}^{2+}$  na interface, antes e após a etapa de recozimento. A atenuação do sinal dos fotoelétrons As 2p é condizente com o recobrimento progressivo do substrato da GaAs por uma camada da liga MnGa. A formação dessa liga é determinada na etapa de crescimento, sem uma aparente dependência com a presença do As. Na etapa de recozimento é observado um aumento no sinal XPS do As 2p. No entanto, esse aumento percentual de átomos de As na superfície dos filmes recozidos não indica necessariamente uma reatividade química interfacial e/ou interdifusão, por exemplo, do Mn em direção ao GaAs ou As em direção a superfície do filme. Não observamos qualquer evidência da formação de outro composto binário, como MnAs, ou ternário  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  por qualquer técnica experimental utilizada. Além dos átomos de As que podem ser liberados da superfície GaAs(111) terminada em As poder terem uma ação meramente surfactante, o recozimento térmico pode propiciar a migração fortuita de átomos de As do substrato e da camada óxida desorvida na etapa de limpeza do GaAs para a área de análise de XPS que muitas vezes é maior do que a área da amostra. O resultado mais importante das análises de XPS foi mostrar que a estequiometria de superfície dos filmes pode ser controlada através da razão dos fluxos Mn/Ga e que nos depósitos durante o crescimento o Mn e o Ga tendem a manter um único estado de valência. A proporção e estados químicos do MnGa praticamente mantêm-se inalterados após o recozimento.

As análises de RHEED e XRD indicam o crescimento de um filme cristalino de  $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$  com alto grau de epitaxia relativa ao substrato de GaAs, consistente com a formação de uma estrutura cristalina com célula unitária

tetragonal do tipo zinco-blenda (TZB) com parâmetros  $a = 5,50 \text{ \AA}$  e  $c = 6,10 \text{ \AA}$ . Os resultados obtidos estão, portanto, de acordo com uma relação de epitaxia MnGa (111) // GaAs (111) ao longo da direção de crescimento.

Devido as diferenças nos parâmetros de rede do GaAs e do MnGa (TZB) e mecanismo(s) de cristalização e relaxação interfaciais ainda pouco compreendido(s), verificamos que uma a rotação de  $11^\circ$  entre os planos (111) da rede cristalina do filme de MnGa e do GaAs. Um modelo geométrico simples baseado em ordem de longo alcance com alta coincidência de átomos entre os dois reticulados foi proposto. Este modelo permite estabelecer uma relação de epitaxia no plano favorável ao crescimento epitaxial.

Esta rotação de  $11^\circ$  entre as redes do MnGa e GaAs ao redor da direção normal a superfície do filme foi confirmada pelas análises de padrões de RHEED onde foi verificado este giro entre as direções cristalográficas  $[0\bar{1}1]$  e  $[2\bar{1}\bar{1}]$  do filme de MnGa em relação as direções cristalográficas  $[0\bar{1}1]$  e  $[2\bar{1}\bar{1}]$  do substrato GaAs. Medidas de difração de raios-X em varredura  $\phi$  confirmaram que esse relacionamento epitaxial é observado em regiões de tamanho macroscópico da amostra. No plano dos filmes, a relação de epitaxia pode ser dada como sendo MnGa( $0\bar{1}1$ )/GaAs( $0\bar{1}1$ ) com ângulo de  $11^\circ$  de rotação relativa.

Na caracterização magnética dos filmes de  $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$  com 5 nm de espessura, verificamos que a magnetização no plano é fracamente anisotrópica. Possivelmente, a formação de um plano de magnetização fácil é devido à existência de domínios epitaxiais equivalentes girados de  $120^\circ$  um em relação ao outro. Essa simetria é intrínseca do plano cristalino (111), podendo induzir a formação de domínios cristalinos epitaxiais equivalentes girados de  $120^\circ$  ao redor da direção normal ao filme. A mosaicidade poderia implicar num certo grau de mosaicidade cristalina e promover uma redução na anisotropia magnética no plano do filme ao longo da projeção dos eixos cristalográficos  $a$  e  $c$ . Os ciclos de histerese obtidos com campo magnético  $\mathbf{H}$  aplicado paralelo às projeções dos eixos cristalográficos  $c$  e  $a$  no plano do filme apresentam valores muito semelhantes para a magnetização de saturação ( $M_s$ ) e o campo coercivo ( $H_c$ ). Apesar das diferenças significativas nos valores de magnetização remanente, a anisotropia magnética verificada no plano é fraca. A

magnetização de saturação  $M_s$  observada no plano dos filmes foi de  $650 \text{ emu/cm}^3$  o que corresponde  $3,2 \mu_B$  por átomo de Mn. Esse valor de  $M_s$  é maior do que os valores experimentais reportados anteriormente para MnGa com célula unitária primitiva tetragonais de corpo centrado. Com  $H$  aplicado perpendicularmente ao plano dos filmes a magnetização satura em campo magnético  $H_{sp} \approx 40 \text{ kOe}$ . Ou seja, a direção normal dos filmes é uma direção de difícil magnetização.

O modelo de Stoner-Wohlfarth (SW) é usado para descrever o processo de magnetização de rotação coerente de monodomínios ferromagnéticos, desconsiderando o processo de formação e evolução de domínios magnéticos. Em nosso caso, podemos admitir a aplicação do modelo SW para a componente da magnetização na direção do campo aplicado e estimar (no sistema CGS) o campo de anisotropia  $H_K = 2K/M_s \sim H_{sp}$ , de onde obtemos uma estimativa da constante de anisotropia magnética efetiva  $K = 1,3 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ . Este valor de  $K$  apresenta um valor próximo dos valores relatados para ligas MnGa (com 56-59 at. % Mn) com estrutura tetragonal de corpo centrado, indicando uma forte anisotropia magnética de natureza magnetocristalina, conforme relatado na literatura. Cabe ressaltar que o valor estimado de  $K$  corresponde à estrutura tetragonal tipo zinco-blenda com razão  $c/a \sim 1,1$ . Assim, a baixa anisotropia da magnetização no plano dos filmes pode ser correlacionada à relação de epitaxial da liga MnGa com o substrato GaAs(111) e a existência de domínios epitaxiais equivalentes girados de  $120^\circ$  entre si em torno da direção normal à superfície dos filmes.

No caso das camadas de  $Mn_xGa_{1-x}$  com  $x = 52,5\%$  crescidos com espessuras de até 20 nm não observamos mudanças significativas nas propriedades magnéticas e estruturais dos filmes. Nas camadas com essa mesma estequiometria e espessuras superiores a 20 nm as propriedades estruturais do filme são significativamente alteradas e não temos evidências da estrutura TBZ. Os padrões de RHEED observados nos filmes com espessura superior a 20 nm claramente indicam a formação de um filme policristalino.

Do ponto de vista do comportamento magnético, verificamos que os filmes mais espessos com  $x = 52,5\%$  tem uma significativa diminuição na magnetização de saturação. Isso indica que a estrutura TZB dos filmes ultrafinos de MnGa permite estabilizar grandes valores de magnetização de

saturação. Nos filmes mais espessos, mesmo aumentando o tempo ou temperatura de recozimento, não encontramos evidências da estrutura TZB. Isto indica que a fase TZB é encontrada somente para filmes ultrafinos de MnGa, podendo ser descrita como uma fase metaestável induzida pelas condições de crescimento e epitaxia sobre o substrato de GaAs(111). Verificamos nas imagens de microscopia de força atômica que o aumento de espessura de 5 até 20 nm gera um aumento na rugosidade superficial média nas amostras, possivelmente induzida pela coexistência de diferentes domínios epitaxiais. Com o aumento da espessura a partir de 20 nm até 50 nm verificamos uma diminuição progressiva na rugosidade superficial média. Porém, os padrões de RHEED obtidos nestas amostras mostram claramente a formação de filmes policristalinos. A mudança estrutural dos filmes gerada pelo aumento da espessura merece uma investigação mais detalhada, já que o arranjo dos átomos na superfície devido à cinética promovida pelo recozimento e processos de difusão de átomos de Ga e Mn não está completamente compreendida.

Na série de amostras onde variamos a estequiometria dos filmes, mantendo  $t_d = 24$  minutos e, subsequente, recozimento dos depósitos durante 30 minutos em 400 °C, verificamos que os filmes de  $Mn_xGa_{1-x}$ , com 5 nm de espessura e  $x$  variando entre 52,5% e 60,0%, mantém uma estrutura TZB independente do teor de Mn na liga. No entanto, as propriedades magnéticas são alteradas pela variação na composição do filme, ocorrendo a diminuição de  $M_s$  e aumento dos campos coercivos  $H_c$  com o aumento no teor de Mn na liga. Este comportamento é compatível com estudos anteriores realizados em filmes de MnGa com estrutura tetragonal de corpo centrado depositados em diferentes substratos.

Nos filmes de  $Mn_xGa_{1-x}$  com espessura de até 20 nm a elevada magnetização de saturação, juntamente com valores de moderados a baixos de remanência e coercividade, tornam o MnGa com estrutura TZB adequado para aplicações em spintrônica. Cabe ressaltar também que a alta anisotropia magnética com  $K \sim 1,3 \times 10^7$  erg/cm<sup>3</sup> e a estabilidade térmica da liga Mn-Ga conferem potencial para uso em dispositivos baseados transferência de torque por meio da rotação do *spin* em memórias de acesso aleatório.



Na série de filmes policristalinos de  $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$  com 100 nm de espessura verificou-se que os valores de  $M_s$  e  $H_c$  são significativamente alterados em relação aos obtidos nos filmes monocristalinos ultrafinos. Os valores da magnetização de saturação verificados nestas amostra foram de  $\sim 475 \text{ emu/cm}^3$ , menores que os observados nos filmes ultrafinos. Entretanto, foram encontrados valores significativamente maiores de  $H_c$ . Enquanto em filmes cristalinos ultrafinos observam-se valores de  $H_c$  inferiores a 250 Oe, no caso de filmes policristalinos espessos verificamos valores de  $H_c$  superiores entre 6,5 e 9,0 kOe. As propriedades magnéticas destes filmes policristalinos mais espessos são interessantes para o desenvolvimento de magnetos em nanoescala, servindo como substitutos aos ímãs de terras raras utilizados atualmente.

Em suma, podemos destacar como conclusão central e original dessa tese de doutorado que utilizando a técnica de epitaxia por feixe molecular foi possível demonstrar a estabilização de uma nova fase cristalina da liga metálica MnGa, com alto potencial para aplicações na área de magnetismo, na forma de filmes finos diretamente integrados a substratos comerciais de GaAs que são amplamente utilizados pela indústria optoeletrônica.

## Anexo A

### *Trabalhos Realizados*

#### **Resumos publicados em encontros e congressos**

A.W. ARINS, D.H. MOSCA, *Growth and characterization of MnGa epilayers on GaAs*. In: São Paulo School of Advanced Science: Spintronics and Quantum Computation, São Carlos - SP. SPIN2010, v. 1. p. 61-61 (2010).

A.W. ARINS, D.H. MOSCA, *Study of epitaxial relationships between MnGa and GaAs*. In: 1a Escola Nanomundo, Curitiba - PR (2010).

A.W. ARINS, D.H. MOSCA, H. F. JURCA, J. ZARPELON, J. VARALDA, W.H. SCHREINER, *Study of Mn-Ga System Grown by Molecular Beam*. In: X Encontro da SBPMat, Gramado - RS (2011).

#### **Artigo publicado**

A.W. ARINS, H. F. JURCA, J. ZARPELON, J. VARALDA, A.J.A. OLIVEIRA, W.H. SCHREINER, D.H. MOSCA, *Tetragonal zinc-blende MnGa ultra-thin films with high magnetization directly grown on epi-ready GaAs(111) substrates*. Applied Physics Letters, v. **102**, p. 102408 (2013).

#### **Artigo aceito para publicação**

A.W. ARINS, H. F. JURCA, J. ZARPELON, J. VARALDA, W.H. SCHREINER, D.H. MOSCA, *Structure and Magnetism of MnGa Ultra-thin Films on GaAs(111)B*. IEEE Transactions on Magnetism (não publicado).

## Anexo B

### *Trabalhos Futuros*

Os filmes de MnGa com estrutura tetragonal do tipo zinco-blenda crescidos diretamente em substratos GaAs(111)B certamente merecem um estudo teórico detalhado de sua densidade de estados eletrônica, bem como, determinação da configuração espacial de momentos magnéticos orbital e de *spin* e das propriedades de transporte eletrônico em presença de campos magnético aplicados. Isso permitirá entender melhor a relação entre a magnetização e a estrutura cristalina desses filmes e explorar seu potencial para aplicações na área de dispositivos spintrônicos. Nesse sentido, é importante a investigação da possibilidade de correspondência entre os níveis de energia ao redor do nível de Fermi na interface MnGa/GaAs ao longo da direção cristalográfica [111], o que poderia favorecer ou não a injeção eficiente de correntes elétrica polarizadas em *spin* no GaAs visando aplicações.

Novos experimentos de difração utilizando radiação síncrotron se encontram em andamento para determinação da estabilidade da estrutura tetragonal tipo zinco-blenda frente à espessura, estequiometria e taxas de deposição. Encontra-se em andamento também experimentos de ressonância ferromagnética, bem como, medidas de transporte eletrônico em geometrias com corrente elétrica paralela (magnetoresistência) e perpendicular (efeito Hall) ao campo magnético aplicado.